ZEITSCHRIFT
FÜR
KRISTALLOGRAPHIE

(KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK, KRISTALLCHEMIE)

BEGRÜNDET VON P. GROTH

HERAUSGEBER UND SCHRIFTLEITER

PROFESSOR DR. PAUL NIGGLI

UND

PROF. DR. M. v. LAUE, PROF. DR. P. P. EWALD
PROF. DR. K. FAJANS

*

ZWEIUNDSECHZIGSTER BAND

MIT 152 TEXTFIGUREN UND 7 TAFELN

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
IN LEIPZIG · 1925

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT COMPANY LIMITED
Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des zweiundsechzigsten Bandes.

I. Die geometrische Bedingung für die Entstehung von Kombinationen.

Von

L. H. Borgström in Helsingfors.

(Mit 3 Textfiguren.)

Einleitung.

Welches auch die wirklichen Faktoren sind, die bewirken, daß eine Kristallfläche beim Wachsen des Kristalles eine gewisse Größe bekommt, so darf man behaupten: je kleiner die relative Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche ist, um so größer wird dieselbe. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird senkrecht zur Fläche gemessen und bedeutet die Geschwindigkeit, mit der die Begrenzung des Kristalls beim Wachsen nach außen verschoben wird.

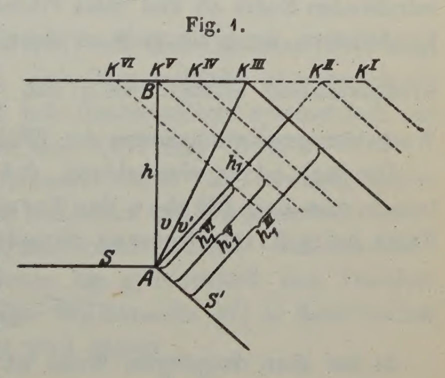


Fig. 1.

Eine Kombination von zwei Kristallformen kann im allgemeinen nur dann entstehen, wenn die Wachstumsgeschwindigkeiten derselben nicht zu viel voneinander abweichen. Im entgegengesetzten Falle wird die eine Form vollständig unterdrückt. Ein näheres Studium zeigt, daß je kleiner die Normalenwinkel zwischen zwei Flächen sind, um so mehr müssen deren Wachstumsgeschwindigkeiten sich einander nähern, um eine gleichzeitige Entwicklung zu ermöglichen.

Fig. 1 zeigt einen Schnitt senkrecht zur Kante der beiden Kristallflächen s und s', deren Normalen einen Winkel α bilden. Innerhalb eines

gewissen Zeitraumes hat sich auf der Fläche s eine Schicht von der Dicke h abgelagert, während in den verschiedenen betrachteten Fällen sich auf s' Schichten von verschiedener Dicke, h^{I} bis h^{VI}, bildeten. h und h' bezeichnen die Wachstumsgeschwindigkeiten. $\frac{h'}{h}$ ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche s' bezogen auf diejenige der Fläche s als Einheit. In der Figur ist $\frac{h'}{h} = \frac{\cos v'}{\cos v}$.

Infolge des Wachstums wurde die Breite der Fläche s senkrecht zur neuen Kante K mit den Längen BK^{I} bis BK^{VI} verändert. Im Falle V bleibt die Größe (Breite) der Fläche s beim Wachsen unverändert, denn K^{V} fällt mit B zusammen. Dann wird auch $v = 0$ und $v' = \alpha$ und $\frac{h'}{h} = \cos\alpha$.

In ähnlicher Weise wird im Falle II, wo die Fläche s' sich weder vergrößert noch verkleinert,

$$\frac{h'}{h} = \frac{1}{\cos\alpha}.$$

Wenn $\frac{h'}{h}$ größer als $\frac{1}{\cos\alpha}$ ist, wie im Falle I, wird die Fläche S' sich beim Wachsen vermindern. Ist $\frac{h'}{h}$ kleiner als $\cos\alpha$, wie im Falle VI, dann nimmt die Größe der Fläche S beim Wachsen des Kristalls an der betreffenden Kante ab und diese Fläche verschwindet schließlich aus der Kombination, wenn sie nicht an einer anderen Kante eine entsprechende Größenzunahme erfährt. $\cos\alpha$ und $\frac{1}{\cos\alpha}$ bilden die Grenzwerte der Wachstumsgeschwindigkeiten der Fläche S' an dieser Kante.

Demnach ist es einleuchtend, daß eine Fläche, S', die symmetrisch von den Flächen der Form S begrenzt wird, nur in dem Falle beim Kristallisieren verwirklicht werden kann, wenn

$$\frac{h'}{h} < \frac{1}{\cos\alpha}.$$

In der eben dargelegten Weise ist es möglich, für die verschiedenen Kombinationen die zugehörigen Grenzwerte zu berechnen. Wenn bei einer Kombination die Formen und deren Winkel bekannt sind, ist man imstande zu sagen, wieviel die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen sich voneinander unterscheiden dürfen. Solche Rechnungen werden im Folgenden erst in betreff der wichtigeren regulären Kombinationen und der Prismen der hexagonalen und tetragonalen Systeme ausgeführt, da

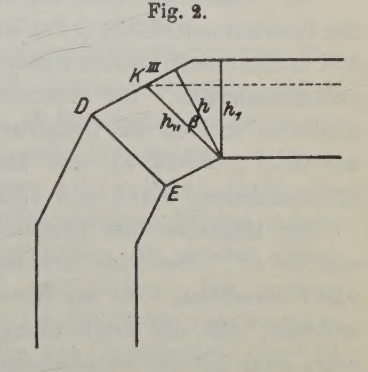
die erhaltenen Resultate für alle Minerale dieser Systeme gelten. Aber auch andere Kombinationen werden als orientierende Beispiele erörtert. Die verschiedenen Probleme erfordern kleine Abänderungen der Berechnungsweise.

Zwei Formen, die senkrecht zueinander stehen, können, da $\cos 90^\circ = 0$, in Kombinationen miteinander auftreten, sogar wenn ihre Wachstumsgeschwindigkeiten sehr stark (unbegrenzt) voneinander abweichen.

Reguläres System.

Die Kombinationen des Hexaeders {001} mit dem Rhombendodekaeder {110} hat nur eine Art von Kombinationskanten, wo der Winkel 45° ausmacht. Eine Fläche der einen Form ist immer von zwei der anderen symmetrisch begrenzt. Für diese Kombination gilt

Fig. 2.



$$\cos 45^\circ < \frac{h'}{h} < \frac{1}{\cos 45^\circ}.$$

Hieraus berechnen sich die Grenzwerte 0,707 und 1,414. Ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Hexaeders in der Kombination gleich 1, so muß die Wachstumsgeschwindigkeit des Rhombendodekaeders zwischen 0,707 und 1,414 liegen, und umgekehrt.

Die Kombination des Hexaeders {001} mit dem Oktaeder {111} zeigt nur eine Art von Winkeln, 54° 44′. Jede Oktaederfläche ist symmetrisch von drei Hexaederflächen umgeben, jede Hexaederfläche symmetrisch von 4 Oktaederflächen. Die Grenzwerte sind 0,577 und 1,732.

In der Kombination mit dem Hexaeder treten die Tetrakishexaederflächen paarweise an den Kanten des Hexaeders auf. Zwischen zwei Hexaederflächen liegen immer zwei Tetrakishexaederflächen. Die Hexaederflächen werden nach allen vier Seiten hin symmetrisch vom Tetrakishexaeder begrenzt. Der Maximalwert für Hexaeder (h') in Kombination mit dem Tetrakishexaeder {012} (h) wird darum

$$\frac{h'}{h} < \frac{1}{\cos 26^\circ 34'} = 1{,}118,$$

weil der Winkel (100 : 201) 26° 34′ ist. Der Minimalwert wird aber nicht $\cos \alpha = \cos 26^\circ 34'$, sondern $\frac{\cos(\alpha + \beta)}{\cos \beta}$, wo β den halben Winkel zwischen zwei aneinanderstoßenden Tetrakishexaedern bildet. Dies ist aus

Fig. 2 ersichtlich. Hier bezeichnet ED die Gratrichtung der Kante zwischen den Tetrakishexaederflächen. h'' muß mit dieser parallel sein, wenn die Tetrakishexaederfläche EA beim Weiterwachsen bis DK^{III} ihre Größe unverändert behalten soll. Aus der Figur ersehen wir, daß $\frac{h}{h''} = \cos\beta$ und $\frac{h'}{h''} = \cos(\alpha + \beta)$, und erhalten in dieser Weise

$$\frac{h'}{h} = \frac{\cos(\alpha + \beta)}{\cos\beta} = 0{,}745.$$

Mit Berücksichtigung derselben Umstände können wir berechnen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit des Tetrakishexaeders zwischen 0,894 und 1,341 liegen muß, wenn diejenige des Hexaeders = 1.

Der Winkel zwischen der Hexaederfläche (001) und der naheliegenden Ikositetraederfläche (112) ist 35° 12′. Jede Hexaederecke wird durch drei Ikositetraederflächen ersetzt, die bei idealer Ausbildung in einer Ecke zusammentreffen. Die Gratrichtung dieser Ecke ist die der Oktaedernormalen und da das Oktaeder in der Zone [001 : 112] liegt, bekommen wir $(\alpha + \beta) = 54° 44'$ und hieraus für $h_{[001]} = 1$ die Grenzwerte des Ikositetraeders: 0,816 und 1,633.

Das Hexaeder und Triakisoktaeder {212} bilden miteinander Winkel von 48° 11′. Der eine Grenzwert läßt sich in gewöhnlicher Weise zu 0,661 berechnen. Bei der Berechnung des anderen muß man sich dessen erinnern, daß die Gratrichtung der dreiflächigen Ecke des Triakisoktaeders zwar mit der Oktaedernormalen zusammenfällt, daß aber diese nicht in der Zone [100 : 212] liegt. Das Triakisoktaeder verschwindet aus der Kombination, wenn die Hexaederflächen so groß geworden sind, daß sie die dreiflächige Ecke treffen. In der Zone [100 : 212] haben sie dann die Normale erreicht, die von (100) um 53° 18′ absteht. $(\alpha + \beta)$ ist also 53° 18′ und die maximale Geschwindigkeit beträgt 1,667.

In ähnlicher Weise lassen sich die Grenzwerte der Wachstumsgeschwindigkeiten für andere reguläre Kombinationen berechnen. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der wichtigeren Grenzwerte. Jede Vertikalreihe gibt die Grenzwerte der Kombinationen der links angegebenen Formen mit der Form, die über der Vertikalreihe steht, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Form gleich 1 gesetzt ist.

Aus Tabelle 1 ersehen wir, daß einige Kombinationen für ihre Verwirklichung eine ziemlich nahe Übereinstimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten der beteiligten Formen erheischen. Andere Kombinationen dagegen lassen einen sehr großen Abstand zwischen den Grenzwerten zu. Es liegt auf der Hand anzunehmen, daß die ersteren Kombinationen seltener wären als die letzteren. In gewissem Maße wird diese Vermutung

Tabelle 1.

	{100}		{111}		{110}	
{111}	54° 44′	0,577 1,732	—	—	35° 16′	0,816 1,225
{110}	45 00	0,707 1,414	35° 16′	0,816 1,225	—	—
{112}	35 16	0,816 1,633	19 28	0,943 1,414	30 00	0,866 1,155
{122}	48 11	0,661 1,667	15 47	0,962 1,155	19 29	0,943 1,179
{012}	26 34	0,894 1,341	39 14	0,774 1,550	18 26	0,949 1,265
{013}	18 26	0,949 1,265	43 05	0,728 1,643	26 34	0,894 1,341

bestätigt. Die gewöhnlichste der regulären Kombinationen von zwei Formen ist auch gerade {100} {111}, was z. B. daraus hervorgeht, daß in V. Goldschmidts Winkeltabellen von den 18 Mineralien, bei denen nur zwei Kristallformen bekannt sind, 15 {100} und {111} zeigen. Auch die gewöhnlichste Kombination von drei Formen, {100}, {111}, {110}, besteht aus den drei Kristallformen, die größtmöglichsten Winkel miteinander geben und die darum auch als Kombination die grösten Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit ermöglichen. Die anderen Faktoren, die mitbestimmend für die relative Häufigkeit der verschiedenen Kombinationen sind, können unter Umständen das Übergerwicht über die hier untersuchten erlangen. So tritt das Ikositetraeder vorzugsweise mit einem Oktaeder oder Rhombendodekaeder auf, während Kombinationen von Hexaeder und Ikositetraeder selten sind, obgleich die Grenzwerte im letzteren Falle sich günstiger als im ersteren gestalten.

In den Kristallsammlungen kommen flächenreiche reguläre Kristalle zahlreich vor. Sie zeugen davon, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiendenen regulären Kristallformen unter gewissen Umständen einander viel näher stehen, als die Werte der Tabelle 1. Aus den Größenverhältnissen der Flächen kann man schließen, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen bei der Ausbildung der Kristalle oftmals weniger als 5—10% voneinander abgewichen sind.

Hexagonales System.

Im hexagonalen System können wir vier verschiedene Gruppen von Kombinationen unterscheiden: Kombinationen von Prisma und Basis, von Prisma und Pyramide, von Pyramide und Basis und von Pyramiden ohne Basis oder Prisma.

Da ja die Endfläche 90° von den Flächen der Prismenzone absteht, vermag sie nicht, wie groß ihr Arealzuwachs auch sei, diese gänzlich aus der Kombination zu verdrängen. Sie verhält sich natürlich in dieser Hinsicht ganz ebenso zu allen Prismenformen. Die verschiedenen Prismenformen können aber unter sich konkurrieren und, da die Winkel zwischen diesen Formen meistens klein sind, dürfen die Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit für Prismenformen desselben Kristalls nie groß sein. Tabelle 2 enthält die Grenzwerte der Wachstumsgeschwindigkeiten der wichtigsten Prismenformen in Kombinationen mit $\{10\bar{1}0\}$ oder $\{11\bar{2}0\}$.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden hexagonalen Prismen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$ können, wenn Kombinationen entstehen sollen, nur bis etwa 15% voneinander differieren. Tritt zusammen mit einer dieser Formen ein dihexagonales Prisma auf, muß die Wachstumsgeschwindigkeit desselben der ersteren Form noch näher stehen. Wenn in einer flächenreichen Prismenzone neben den Prismen erster und zweiter Ordnung noch ein dihexagonales Prisma vorkommt, dann muß die Wachstumsgeschwindigkeit des letzteren wegen der aus der Tabelle ersichtlichen Kleinheit der zulässigen Abweichung den Wachstumsgeschwindigkeiten der hexagonalen Prismen sehr nahe kommen.

Tabelle 2.

	$10\bar{1}0 : (h = 1)$			$11\bar{2}0 : (h = 1)$			Anzahl d. Minerale	Ordnung durch Addition
Form	Winkel zu $(10\bar{1}0)$	Grenzwerte		Winkel zu $(11\bar{2}0)$	Grenzwerte		nach den Winkeltab. v. Gdt.	
$11\bar{2}0$	30° 00′	0,866	1,154	0° 00′	1,000	1,000	50	II
$43\bar{7}0$	25 17	0,904	1,151	4 43	0,996	1,044	2	V
$32\bar{5}0$	23 25	0,917	1,147	6 35	0,993	1,060	5	IV
$21\bar{3}0$	19 06	0,945	1,134	10 54	0,982	1,091	15	III
$51\bar{7}0$	16 06	0,961	1,121	13 54	0,970	1,110	5	V
$31\bar{4}0$	13 54	0,970	1,110	16 06	0,961	1,121	2	IV
$41\bar{5}0$	10 51	0,982	1,091	19 09	0,945	1,134	10	V
$10\bar{1}0$	0 00	1,000	1,000	30 00	0,866	1,154	63	

Von großem Interesse ist ein Vergleich zwischen der Häufigkeit der Prismenformen und der Höhe ihrer Grenzwerte in betreff der Wachstumsgeschwindigkeit. Hierzu kann die Zahl der Minerale in Goldschmidts Winkeltabelle, welche die angegebenen Prismenformen aufweisen, dienen. $21\bar{3}0$ ist viel häufiger als die anderen dihexagonalen Prismen. Die große

Häufigkeit jener Form im Vergleich zu den anderen dihexagonalen Prismen läßt sich nicht aus den Verhältnissen der Grenzwerte herleiten.

Die Prismen sind offene Formen. Für die vollständige Begrenzung eines Kristalls sind Pyramidenflächen oder die basische Endfläche nötig, wie groß die Prismen auch seien. Es gibt also keinen maximalen Grenzwert der Wachstumsgeschwindigkeit der Prismen bei Kombinationen mit den genannten Formen. Die Pyramiden aber sind geschlossene Formen und verdrängen die Prismen von dem wachsenden Kristall, wenn die Prismen zu große Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen. Die Grenzwerte hängen von der Größe der Winkel zwischen Pyramide und Prisma ab. Der maximale Grenzwert der Wachstumsgeschwindigkeit des Grundprismas (h' max.) in Kombinationen mit Pyramiden der Grundserie (Wachstumsgeschwindigkeit = 1) wird in ein paar Beispielen angeführt:

$\measuredangle (10\bar{1}1):(10\bar{1}0)$	h' max. für $10\bar{1}0$	
60° 03′	2,003	(Beryll)
49 44	1,548	(Apatit)
38 13	1,266	(Quarz)

Der Grenzwert der Prismen ist für Quarz viel ungünstiger als für die zwei anderen Minerale. Wieviel das dazu beitragen kann, daß Kristalle ohne Prismenflächen sehr viel häufiger von Quarz als von Beryll und Apatit sind, ist jetzt nicht möglich zu entscheiden.

Kristalle mit herrschender Basisfläche müssen als Seitenflächen Prismen oder Pyramiden haben, da die Form eine offene ist. In einer Kombination von Basis, mit der Wachstumsgeschwindigkeit h', mit einer Pyramide, $h = 1$, finden wir für die maximale Wachtumsgeschwindigkeit der Endfläche:

$\measuredangle (10\bar{1}1):(0001)$	h' max. (0001)	
51° 47′	1,594	(Quarz)
40 16	1,310	(Apatit)
29 57	1,154	(Beryll)

Die hier berechnete geometrische Bedingung für das Entstehen von Basisflächen ist für Quarz viel günstiger als für die beiden anderen Minerale. Wir wissen jedoch, daß diese Form an Quarzkristallen außerordentlich selten ist, während sie an den beiden anderen Mineralen ziemlich häufig auftritt. Das ist wieder ein Beleg dafür, daß andere Faktoren die geometrischen Bedingungen an Bedeutung übertreffen können.

Als Beispiel einer Kombination von zwei Pyramiden können wir die Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ mit $\varrho = 40° 16'$ und $\{10\bar{1}2\}$ mit $\varrho = 22° 57'$ nehmen. Der Winkel zwischen diesen Flächen ist 17° 19′, woraus sich folgendes

berechnen läßt: Ist h für $10\bar{1}1$ gleich 1, muß h' ($10\bar{1}2$) zwischen 0,603 und 1,206 liegen, wenn beide Formen in Kombination auftreten.

Erscheinen mehrere Pyramiden in Kombinationen miteinander oder mit der Basis als Endbegrenzung von Kristallen, die durch eine starke Entwicklung der Prismenflächen langprismatisch geworden sind, so müssen die Wachstumsgeschwindigkeiten noch viel näher beieinander liegen, als die obigen Zahlenwerte zeigen.

Tetragonales System.

Die Verhältnisse in der hier studierten Beziehung sind im tetragonalen System den im hexagonalen vorkommenden sehr ähnlich.

Folgende Tabelle enthält die Grenzwerte für die häufigeren Prismen in Kombinationen mit {010}, {110} und {120}.

Sehr oft zeigen die tetragonalen Kristalle sowohl {010} wie {110}. Wenn noch ein ditetragonales Prisma hinzutritt, muß seine Wachstumsgeschwindigkeit innerhalb ziemlich enger Grenzen liegen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Ist neben {010} und {110}, {120}, das häufigste ditetragonale Prisma, ausgebildet, so muß eine weitere ditetragonale Prismenform eine nur um wenige Prozent von der des {120} abweichende Wachstumsgeschwindigkeit besitzen, wenn sie in der Kombination zum Vorschein kommen soll.

	Winkel mit (010)	(010) $h = 1$		Winkel mit (110)	(110) $h = 1$		Winkel mit (120)	(120) $h = 1$		Ordnung bei Herleitung	Anzahl der Mineralein Goldschm. Winkeltabelle
		h' min.	h' max.		h' min.	h' max.		h' min.	h' max.		
010	0° 00′	—	—	45° 00′	0,707	1,414	26° 34′	0,745	1,118	I	28
140	14 02	0,970	1,212	30 58	0,857	1,374	12 32	0,904	1,085	V	2
130	18 26	0,948	1,265	26 34	0,894	1,341	8 08	0,943	1,061	IV	6
120	26 34	0,894	1,341	18 26	0,948	1,265	0 00	—	—	III	13
350	30 58	0,857	1,374	14 02	0,970	1,212	4 24	0,959	1,021	V	3
230	33 41	0,832	1,387	11 19	0,980	1,177	7 07	0,930	1,034	IV	5
340	36 52	0,800	1,400	8 08	0,990	1,131	10 08	0,896	1,043	V	3
110	45 00	0,707	1,414	0 00	—	—	18 26	0,838	1,054	II	34

Rhombisches System.

Gegenüber den bisher behandelten Kristallsystemen ist das rhombische dadurch charakterisiert, daß es hier drei Pinakoide gibt. Als Formen, die 90° voneinander abstehen, können diese sich nicht gegenseitig aus Kombinationen verdrängen. Als offene Formen sind sie auch außerstande, Formen, die nötig sind, um zusammen mit ihnen den Kristallen eine allseitige Begrenzung zu geben, vollständig zu unterdrücken. Dagegen können

Domen und Pyramiden, wenn nur ihre Wachstumsgeschwindigkeit genügend klein ist, die Pinakoide ersetzen. Dabei gilt die Regel, daß das Pinakoid aus der Kombination verschwindet, sobald seine relative Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu der der anderen Form den Grenzwert $\frac{1}{\cos\alpha}$ übersteigt, wo α der Winkel zwischen den beiden Formen ist.

Als Beispiel können wir Baryt nehmen. Die Basisfläche $c\{001\}$ (mit $h = 1$) wird von folgenden Formen verdrängt, wenn deren Wachstumsgeschwindigkeiten (h') unter dem in der Tabelle angegebenen Grenzwert liegen.

$l\{104\}$	0,927	$o\{011\}$	0,619
$d\{102\}$	0,779	$z\{111\}$	0,434
$u\{101\}$	0,599		

Man kennt Barytkristalle von mehreren Fundorten, wo d die c-Fläche verdrängt hat: Cumberland, Harz, Puy de Dome u. a. Sehr selten kommt o in so starker Entwicklung vor, daß c gänzlich unterdrückt wird. z ist eine schwache Form, die niemals herrschend erscheint. Die meisten Barytkristalle zeigen gut entwickelte c-Flächen.

Die bei Baryt oft reich entwickelte Makrodomazone zeigt folgende Grenzwerte, bezogen auf die häufigste Form $d\{102\}$.

Die weiten Abstände zwischen den minimalen und maximalen Grenzwerten, besonders im Vergleich zu den Prismenzonen im hexagonalen und im tetragonalen Kristallsystem, machen es verständlich, daß hier eine Möglichkeit für die Ausbildung von flächenreichen Zonenstücken existiert. Dazu kommt, daß der Winkelabstand zwischen den Endpunkten des Zonenstückes 90° beträgt, gegen 45° zwischen $\{011\}$ und $\{110\}$ im tetragonalen System und 30° zwischen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$ im hexagonalen. Hier finden wir also zwei geometrische Ursachen, warum die rhombischen Prismenzonen oft viel reicher an Formen sind als die tetragonalen und die hexagonalen.

Form	Winkel gegen {001}	Winkel gegen {102}	Grenzwerte $h = 1$ für {102}	
$c\{001\}$	0° 00′	38° 51′	0,000	1,283
$l\{104\}$	21 56	16 53	0,595	1,191
$d\{102\}$	38 51	—	—	—
$u\{101\}$	53 11	14 20	0,769	1,276
$a\{100\}$	90 00	51 09	0,000	1,594

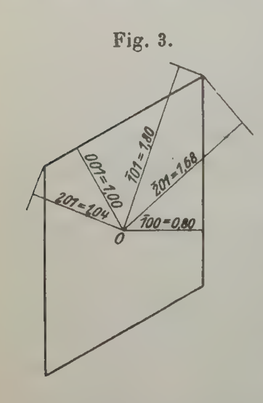
Monoklines System.

Das monokline System hat keine geschlossene Formen. Die monoklinen Kristalle unterscheiden sich von den bis jetzt behandelten durch

das Vorherrschen von Formen mit Prismentypus und von Pinakoiden. Kombinationen innerhalb solcher Zonen, deren Flächen symmetrisch zu einer Symmetrieebene stehen, sind den soeben erörterten rhombischen ähnlich.

Die Orthozone bietet neue Gesichtspunkte in der Frage nach der Bedingung und Entstehung von Kombinationen. Sämtliche Formen der Orthozone sind nur Flächenpaare, also von Pinakoidtypus. Sie sind schief gegeneinander gestellt. Wir bemerken, daß zwei Pinakoide auch nicht in dem Falle, daß sie schiefe Winkel bilden, sich gegenseitig aus einer Kombination verdrängen können. Erst wenn eine dritte Form in derselben Zone auftritt (oder eine schiefe Form, die die Fähigkeit besitzt, einen Teil des Gebiets der Zone aufzunehmen, z. B. {011} statt {001} in der Orthozone), entsteht eine wirkliche Konkurrenz. Sind die Wachstumsgeschwindigkeiten zweier Flächen gegeben, so ist es möglich, die maximale Wachstumsgeschwindigkeit, die die dritte nicht überschreiten kann, zu berechnen. In diesem Falle ist eine trigonometrische Berechnung, wie sie in dem vorliegenden Aufsatze schon angewandt wurde, sehr umständlich. Eine graphische Lösung des Problems ist aber überaus einfach. Als Beispiel wird in Fig. 3 die Orthozone des Feldspats behandelt. Von einem Punkte (σ) aus sind zuerst die Normalenrichtungen der Flächen eingezeichnet. Auf der Normalen für (001) ist eine Strecke proportional der Wachstumsgeschwindigkeit dieser Fläche ($h = 1{,}00$) abgetragen. Die Senkrechte in deren Endpunkt repräsentiert die Fläche (001) selbst. In gleicher Weise entsteht die Fläche (100) mit $h' = 0{,}80$, unter der Annahme, daß die Wachstumsgeschwindigkeit für (100) 80% von der der Fläche (001) ausmacht. Von den Punkten D und E, wo die beiden Linien, welche die Flächen {001} und {100} repräsentieren, sich schneiden, werden Senkrechte gegen die Flächennormalen der verschiedenen anderen Flächen der Zone gezogen und in dieser Weise auf den Normalen Längen bestimmt, die gleich h'', h''' usw., und die den maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen proportional sind. Im vorliegenden Beispiel sind die gefundenen maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten von $\{\bar{1}01\} = 1{,}80$, von $\{\bar{2}01\} = 1{,}68$ und von $\{201\}$ nur etwa $1{,}00$. Man kann erwarten, daß die positiven Orthodomen, die einen höheren Maximalwert zeigen als die negativen, auch wichtigere und gewöhnlichere Kristallformen sind als die negativen. Auch ist der Winkelabstand zwischen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ größer als zwischen (001) und (010). Diese Umstände müßten bei denjenigen

Fig. 3.



Mineralen deutlicher hervortreten, die eine große Achsenschiefe besitzen, denn sobald β sich 90° nähert, ist diese Verschiedenartigkeit der beiden Gruppen von Orthodomaformen nicht mehr von Bedeutung. In der untenstehenden Tabelle sind die Minerale angegeben, die nach Goldschmidts Winkeltabellen die verschiedenen in Betracht gezogenen Formen aufweisen.

Kristallform	Anzahl der Minerale $\beta < 100°$	$\beta > 100°$
$\{201\}$	8	9
$\{101\}$	27	29
$\{102\}$	8	10
$\{\bar{1}02\}$	8	9
$\{\bar{1}01\}$	25	45
$\{\bar{2}01\}$	9	25
	Total 45 Minerale	Total 57 Minerale

Die obige Tabelle zeigt ganz deutlich, daß die positiven Orthodomaflächen bei den monoklinen Mineralen mit stark schiefem β viel häufiger und wichtiger sind als die negativen.

Triklines System.

Die triklinen Kristalle haben nichts prinzipiell Neues zu bieten. Die Verhältnisse zwischen den Formen der Kombinationen werden von der Tatsache beherrscht, daß sämtliche Formen den Pinakoidtypus aufweisen. Alle Zonen sind darum von derselben Art wie die oben studierte Orthozone der monoklinen Kristalle.

Zusammenfassung.

Je kleiner der Normalenwinkel zwischen zwei Flächen ist, desto näher müssen deren Wachstumsgeschwindigkeiten beieinander liegen, um eine gleichzeitige Bildung zu ermöglichen.

Wenn zwei miteinander symmetrisch abwechselnde Flächen einer Kombination die Wachstumsgeschwindigkeiten h' und h besitzen und zusammen den Winkel α bilden, so ist (im allgemeinen)

$$\cos\alpha < \frac{h'}{h} < \frac{1}{\cos\alpha}.$$

Der Ausdruck muß in gewissen Fällen modifiziert werden, u. a. wenn die eine Form eine größere Flächenzahl besitzt als die andere.

Eine Kristallform, deren Flächen senkrecht zu den Flächen einer anderen Form stehen, kann mit dieser in einer Kombination auftreten, sogar wenn die Wachstumsgeschwindigkeiten vollständig verschieden groß sind.

Auch in anderen Fällen, wo eine offene Form einer anderen Kristallform zur vollständigen Abgrenzung des Kristalls bedarf, kann diese Kristallform eine beliebig große Wachstumsgeschwindigkeit haben, ohne dadurch verhindert zu werden, an der Kombination teilzunehmen.

Die Wachtumsgeschwindigkeiten der Formen einer regulären Kombination müssen einander im allgemeinen näher stehen als 0,8 : 1,0. Bedeutend größere Differenzen lassen nur zu: {001} mit {111}, {001} mit {110} und {111} mit {110}.

Eine Vorbedingung dafür, daß auf einem hexagonalen Kristall neben dem Grundprisma auch ein Prisma zweiter Ordnung auftreten kann, ist, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Formen einander näher stehen als 0,8 zu 1,0 bzw. 1,0 zu 1,154. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der dihexagonalen Prismaformen müssen noch näher an der des Grundprismas liegen, wenn diese Formen in die Kombinationen eintreten sollen.

Die Verhältnisse im tetragonalen System werden in ähnlicher Weise geregelt.

Die verschiedenen Formen einer Doma- oder Prismazone in einer rhombischen Kombination können in betreff ihrer Wachstumsgeschwindigkeit viel mehr voneinander abweichen, als die hexagonale und die tetragonale Prismazone. Dies ist wohl eine Ursache des relativ großen Flächenreichtums der rhombischen Zonen.

Wichtige Flächen von Pinakoídtypus, die miteinander schiefe Winkel bilden, werden häufiger von Formen begleitet, die über dem spitzen Winkel (dem stumpferen Normalenwinkel) liegen, als von solchen, die über dem stumpfen Winkel liegen. So sind z. B. die positiven Orthodomen im monoklinen System häufiger und wichtiger als die negativen mit numerisch gleichen Indizes.

Je mehr die Verhältnisse des Kristallisationsverlaufs sich in der Richtung ändern, daß die Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Formen abnehmen, um so flächenreicher werden die resultierenden Kristalle.

Eingegangen am 20. Februar 1925.

II. Der Aufbau der Kristalle.

I. Mitteilung.

Die Systematik der Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum.

Von

K. Weissenberg.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem).

Einleitung.

Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle gründet sich lediglich auf die eine Hypothese, daß die Kristalle anisotrope, homogene Diskontinua sind. Hieraus leitet sie streng ein endliches Schema aller geometrisch möglichen Lagen der diskreten materiellen Partikel ab, aus welchen ja der Kristall gemäß der Hypothese besteht.

Dieses endliche Schema wurde erstmalig in erschöpfender Weise von A. Schoenflies abgeleitet und hat sich zur Darstellung und Beschreibung einer überaus großen Menge von Beobachtungen an Kristallen quantitativ bewährt.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die erschöpfende Systematik der homogenen anisotropen Diskontinua die Symmetriemöglichkeiten der Anisotropie der Kristalle wesentlich einschränkt, insbesondere z. B. fünfzählige Achsen streng ausschließt. Wir möchten an dieser Stelle nicht alle experimentellen Belege für diese Einschränkungen der Symmetriemöglichkeiten zusammenstellen, sondern nur diejenigen, welche sich auf die v. Laueschen Röntgeninterferenzen gründen, weil gerade diese eine besonders scharfe und quantitative Prüfung der geometrischen Strukturtheorie ermöglichen. Zu diesem Zweck entwickeln wir in großen Umrissen zunächst nochmals eine erschöpfende Systematik der anisotropen,

homogenen Diskontinua, wesentlich im Anschluß an A. Schoenflies und diskutieren dann mit ihrer Hilfe die Ergebnisse der röntgenographischen Strukturforschung. Die hier abgeleitete Systematik gründet sich genau wie bei A. Schoenflies ausschließlich auf die Decktransformationen der Diskontinua resp. auf ihre geometrische Deutung als Symmetrieelemente; neu hinzukommt jedoch eine Systematik derjenigen Gruppen von Symmetrieelementen, welche im Diskontinuum einen Punkt in sich überführen können.

Diesem Zusatz kommt nun nicht nur eine geometrisch systematische Bedeutung, sondern, wie in der zweiten Mitteilung näher ausgeführt, auch eine physikalische Bedeutung zu[1]).

In dieser Mitteilung wollen wir jedoch auf die physikalischen Konsequenzen noch nicht eingehen, sondern lediglich vom Standpunkt der Decktransformationen des Diskontinuums eine vollständige Systematik der Gruppen von Symmetrieelementen, welche einen Punkt in sich überführen können, ableiten, und die Ergebnisse der röntgenographischen Strukturforschung diskutieren. Wir gehen dabei so vor, daß wir zuerst kurz die bereits von A. Schoenflies gegebene Systematik wiederholen[2]), dann die neue Systematik anschließen und zum Schluß das experimentelle Material besprechen. Es muß noch erwähnt werden, daß es zweckmäßiger erschien, diese Arbeiten anstatt an die Originalarbeit von A. Schoenflies an das Werk von P. Niggli: »Geometrische Kristallographie des Diskontinuums«, Verlag Bornträger, Leipzig 1919, anzuschließen, weil dieses das ausführlichste Tabellenwerk für die Symmetrieverhältnisse im Diskontinuum enthält; das genannte Werk wird nachfolgend nur als P. Niggli l. c. zitiert.

I. Die Systematik und Beschreibung der homogenen Diskontinua gemäß A. Schoenflies.

A. Das homogene Diskontinuum, seine Decktransformationen und Symmetrieelemente.

Jede Koordinatentransformation, welche ein homogenes Diskontinuum, nachfolgend kurz Diskontinuum genannt, in sich überführt, wird Decktransformation des Diskontinuums kurz D genannt.

Die Kenntnis dieser Decktransformation, welche ein Koordinatensystem in alle mit ihm im Diskontinuum gleichwertigen

1) P. Niggli hat als erster ähnliche Gedanken ausgesprochen und an einigen Fällen diskutiert; vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **110**, 55 und »Kristallographie« 2. Aufl.

2) Diese Wiederholung läßt sich des Zusammenhangs wegen nicht gut vermeiden und wenn gleich inhaltlich in diesem Teil nichts Neues hinzukommt, so ist doch der Gesichtspunkt der Darstellung ein anderer als bei A. Schoenflies.

überführen, ist für die Theorie der Diskontinua und somit auch der Kristalle deshalb von grundlegender Bedeutung, da irgend ein Gesetz, welches für das Diskontinuum gilt, auf alle gleichwertigen Koordinatensysteme transformiert, dieselbe Form annehmen muß. A. Schoenflies[1]) hat gezeigt, das als Decktransformationen eines homogenen linearen Diskontinuums nur diejenigen zulässig sind, welche den nachfolgend aufgezählten Gittersymmetrieelementen entsprechen.

1. n zählige Dreh- und Schrauben-Achsen (für $n = 1, 2, 3, 4$ und 6),
2. Spiegelebene und Gleitspiegelebene,
3. n zählige Drehspiegel-Achsen und -Ebenen (für $n = 2, 3, 4$ und 6).

Dabei ist zu bemerken[2]), daß die Gittersymmetrieelemente nur die geometrische Deutung der Decktransformationen sind; insbesondere ist:

a) die einzählige Drehachse C_1 die geometrische Deutung der Identitätstransformation,
b) die einzählige Schraubenachse die geometrische Deutung der Translation,
c) die zweizählige Drehspiegel-Achse und -Ebene die geometrische Deutung des Symmetriezentrums.

Sucht man alle für Diskontinua zulässigen Kombinationen dieser Gittersymmetrie-Elemente auf, so erhält man die 230 Raumsysteme als vollständige Systematik der Diskontinua vom Standpunkt der Decktransformationen[3]).

Da die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente die geometrische Deutung der Gesamtheit der Decktransformationen des Diskontinuums ist, so kommt ersteren dieselbe physikalische Bedeutung wie letzteren zu; aus Anschaulichkeitsgründen werden wir bei den Ableitungen im allgemeinen an Stelle der Decktransformationen des Diskontinuums die Gittersymmetrieelemente benutzen; der Übergang von diesen zu den Decktransformationen kann ja stets leicht mit Hilfe eines beliebig gewählten Koordinatensystems vollzogen werden.

B. Beschreibung des homogenen Diskontinuums.

a) Das Koordinatensystem.

Zur Beschreibung eines Diskontinuums wollen wir zunächst ein Koordinatensystem wählen, in welchem sich die Verhältnisse möglichst einfach darstellen lassen.

---

1) A. Schoenflies, Kristallsysteme u. Kristallstrukturen, Verlag Teubner, Leipzig, 1891, vgl. auch Neuauflage.

1) Vgl. hierzu P. Niggli, l. c., S. 25ff.

2) Die Translationen werden hier stets als einzählige Schraubenachsen angesehen und somit als Gittersymmetrieelemente betrachtet.

Ist ein bestimmtes Diskontinuum gegeben, so suchen wir zunächst die Gesamtheit seiner Decktransformationen oder, geometrisch ausgedrückt, die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente auf. Für die letztere ergibt sich notwendiger Weise eine der 230 Alternativen, welche den 230 möglichen Raumsystemen entsprechen.

Ist das Raumsystem ermittelt, so können alle Lagen von Punkten, Geraden, Ebenen, sowie aller materiellen Partikeln relativ zu den Gittersymmetrieelementen gegeben werden. Als zweckmäßigstes Koordinatensystem erweist sich dabei offenbar dasjenige, bei welchem möglichst viele Gittersymmetrieelemente mit den Koordinatenachsen und Ebenen zusammenfallen.

Nach diesem Gesichtspunkt ist auch in P. Niggli, l. c., die Wahl der Koordinatensysteme getroffen worden und wir wollen uns daher im Diskontinuum jeder Raumgruppe R.G. das Koordinatensystem so gewählt denken, wie es in P. Niggli, l. c., S. 144ff, vorgeschlagen ist.

b) Das Bravaisgitter.

(Translationsperioden und der Elementarkörper.)

Aus der im Diskontinuum geforderten anisotropen Homogenität folgt zunächst seine Raumgitterstruktur[1]), d. h. in jeder Raumrichtung gibt es eine bestimmte Translationsperiode t, welche das Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringt. Die Translationsperioden in den verschiedenen Raumrichtungen sind nicht voneinander unabhängig, sondern lassen sich in einfacher Weise auf die drei kürzesten Tranlationsperioden zurückführen.

Bezeichnet man mit e, f und g die Vektoren der drei kürzesten Translationsperioden, so sind alle im Diskontinuum zulässigen Translationen nach Größe und Richtung durch die Vektorgleichung

$$t = Ue + Vf + Wg \tag{1}$$

gegeben, wobei U, V, W ganze Zahlen sind.

Das aus einem beliebigen Anfangspunkt mit Hilfe der Translationsperioden entstehende Punktgitter heißt Bravaisgitter. Das aus den Translationsperioden in den Kristallachsenrichtungen gebildete Parallelepiped heißt Elementarkörper.

c) Die Symmetrie des Diskontinuums.

α) Gesamtsymmetrie.

Die Gesamtsymmetrie des Diskontinuums wird durch die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente, also durch das sogenannte Raumsystem

1) Vgl. P. Niggli l. c., S. 18ff.

gekennzeichnet. Führt man den Übergang vom Diskontinuum zum Scheinkontinuum durch, in dem man die Translationsperioden als unendlich klein betrachtet, so schrumpfen die Parallelscharen von Symmetrieelementen im Diskontinuum zu je einem Symmetrieelement zusammen, der Unterschied zwischen Dreh- und Schrauben-Achsen sowie zwischen Spiegel- und Gleitspiegel-Ebenen verschwindet und es bleibt eine einzige Gruppe von Symmetrieelementen, welche alle durch den einen Punkt gehen.

Diese Gruppe von Symmetrieelementen kennzeichnet die Symmetrie der Anisotropie des Diskontinuums für alle physikalischen Untersuchungen, für welche die Identitätsabstände zu klein sind, um sich bemerkbar zu machen. Entsprechend den 32 möglichen Gruppen von Symmetrieelementen, welche beim Übergang vom Diskontinuum zum Scheinkontinuum auftreten können[1]), werden die Diskontinua in 32 Symmetrieklassen eingeteilt.

Kehren wir nun zum Diskontinuum zurück, so müssen wir zunächst feststellen, daß nicht jedem Punkt im Diskontinuum die Symmetrie des aus dem Diskontinuum abgeleiteten Scheinkontinuum zukommt, ja in den meisten Raumgruppen gibt es, wie wir sehen werden, überhaupt keinen Punkt im Diskontinuum dem diese volle Symmetrie zukommt.

Die Symmetrie eines Diskontinuums ist nicht an allen Punkten dieselbe und muß daher in jedem einzelnen Punkt studiert werden. Dabei genügt es offenbar, sich auf das Studium des Elementarkörpers zu beschränken, da ja das Diskontinuum nur eine periodische Wiederholung des Elementarkörpers nach den drei Raumrichtungen darstellt.

β) Die Symmetrie des Diskontinuums in einem Punkt P.

Jede Decktransformation des Diskontinuums, welche eine Punktlage P in sich überführt, wird als Punktdecktransformation D_P, ihre geometrische Deutung als Punktsymmetrieoperation bezeichnet.

Die Symmetrie des Diskontinuums in einem bestimmten Punkt P ist durch die Gesamtheit der D_P bestimmt, welche ja sowohl das Diskontinuum als auch den zu untersuchenden Punkt P selbst in sich überführen.

Die Gesamtheit dieser D_P bildet eine Gruppe[2]) und soll Deckgruppe von P, ihre geometrische Deutung, also die Kombination aller Symmetrieelemente, welche P und das Diskontinuum in sich überführen, Symmetriegruppe von P genannt werden; die Symmetrie dieser Symmetrie-

1) P. Niggli l. c., S. 100.

2) Die Gruppeneigenschaft der Deck- und Symmetriegruppe von P folgt aus dem Umstand, daß die Kombination zweier beliebiger Decktransformationen, resp. Symmetrieelementen, von denen jede P in sich überführt, gleichfalls P in sich überführen muß.

gruppe wird Symmetriebedingung der Punktlage P und die Symmetrieelemente, welche einen Punkt des Diskontinuums nur in sich überführen können, werden als Punktsymmetrieelemente bezeichnet.

Von den oben aufgezählten Symmetrieelementen, welche ein Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringen können, sind also nur diejenigen als Punktsymmetrieelemente zulässig, welche gleichzeitig einen Punkt in sich überführen können, also keine Translationen enthalten, es sind dies:

1. Drehachsen (1, 2, 3, 4 und 6 zählig),
2. Spiegelebenen.
3. Die Symmetriepunkte zusammengesetzter Symmertrie C_i und S_4.

Da diese Punktsymmetrieelemente identisch sind mit den Symmetrieelementen, welche bei einem Übergang von einem Diskontinuum zu dem entsprechenden Scheinkontinuum auftreten können, so folgt, daß als Symmetriegruppen einer Punktlage P im Diskontinuum nur die 32 Kombinationen dieser Punktsymmetrieelemente auftreten können, welche die 32 Symmetrieklassen charakterisieren.

Die zweite Haupttabelle Niggli, l. c., S. 132, gibt die vollständige Systematik der Symmetrieklassen[1]), also die 32 Symmetriegruppen, welche im Diskontinuum als Kombinationen von Punktsymmetrieelementen zulässig sind.

Im Diskontinuum einer bestimmten Raumgruppe können wir nun die Symmetriegruppe jeder Punktlage, und damit auch die Deckgruppe und Symmetriebedingung jeder Punktlage wie folgt finden.

Man zeichnet zunächst in das Diskontinuum alle Gittersymmetrieelemente, welche in der betreffenden Raumgruppe gemäß P. Niggli, l. c., S. 144ff, vorgeschrieben sind, ein.

Löscht man nun in dieser Figur alle Gittersymmertrieelemente, sofern sie nicht Punktsymmetrieelemente sind, so kann man in dieser Figur die Symmetriegruppe jeder Punktlage P direkt als die Kombination aller Punktsymmetrieelemente, welche P enthalten, sich also in P schneiden, ablesen; denn einerseits führt jedes Punktsymmetrieelement, welches P enthält, P nur in sich über und gehört daher zur Symmetriegruppe von P, und andererseits kann ein Symmetrieelement, welches P nicht enthält, auch nicht P in sich überführen, somit auch nicht zur Symmetriegruppe von P gehören.

Es gilt somit der Satz:

Die Symmetriegruppe einer Punktlage P besteht demnach aus allen und nur den Punktsymmetrieelementen, welche P enthalten, sich also in P schneiden. (2)

1) Bei P. Niggli, Kristallklassen genannt.

d) Die Punktlage im Diskontinuum.

(Zähligkeit, Symmetriegebiet und Freiheitsgrad einer Punktlage.)

Um die Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum von den anderen Symmetrigruppen klar unterscheiden zu können, führen wir den Begriff der Punktsymmetriegruppe durch die folgende Definition ein.

> Eine Gruppe von Punktsymmetrieoperationen s_P eines Diskontinuums soll eine Punktsymmetriegruppe genannt werden, wenn sie alle Punktsymmetrieoperationen enthält, welche einen Punkt P in sich überführen, also mit der Symmetriegruppe von P identisch ist. (3)

Ein Beispiel möge diesen Begriff erläutern.

Das betrachtete Diskontinuum habe die Raumgruppe C_{2h}^1. Gemäß P. Niggli l. c. S. 154 besitzt dieses Diskontinuum Symmetriezentren in den Punkten mit den Koordinaten:

$$0\,0\,0;\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0;\ 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};\ 0\,0\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,0\,0;\ 0\,\tfrac{1}{2}\,0.$$

Keines dieser Symmetriezentren ist aber eine Punktsymmetriegruppe im Diskontinuum, da die genannten Symmetriezentren zwar nur Punktsymmetrieoperationen s_P des Diskontinuums, aber nicht alle Punktsymmetrieoperationen der entsprechenden Punkte enthalten; die Symmetriegruppen der genannten Punkte sind nämlich C_{2h} und nicht C_i.

In C_{2h}^1 sind also z. B. die Symmetriegruppen C_{2h} in den genannten Punktlagen Punktsymmetriegruppen nicht aber die Symmetriegruppen C_i.

Im Diskontinuum wird eine Punktlage P_S zunächst durch ihre Punktsymmetriegruppe S und die drei Koordinaten x_S, y_S, z_S von P_S gekennzeichnet.

Läßt man auf einen Punkt $P_S^{(1)}$ die sämtlichen Gittersymmetrieelemente des Diskontinuums wirken, so wird $P_S^{(1)}$ durch alle und nur durch die Punktsymmetrieelemente von S in sich übergeführt[1]), und von allen anderen Symmetrieelementen in einen der mit $P_S^{(1)}$ im Diskontinuum strukturell-gleichwertigen Punkte $P_S^{(r)}$.

Die Anzahl der strukturell-gleichwertigen Punktlagen $P_S^{(r)}$ pro Elementarkörper wird die Zähligkeit n_S von $P_S^{(1)}$ genannt; sie ist in jeder Raumgruppe für alle Punkte Q_S deren Symmetriegruppe S ist, gleich, da ja jedes Q_S wie $P_S^{(1)}$ von allen Symmetrieelementen von S in sich übergeführt wird und von allen Symmetrieelementen, welche nicht zu S gehören in einen von Q_S verschiedenen Punkt.

Wir fragen nun, wie wir die Lage von Q_S ändern dürfen, ohne daß die Symmetriegruppe S und damit die Zähigkeit von Q_S geändert wird.

---

1) Vgl. S. 18, (2).

Betrachten wir zu diesem Zweck den Schnitt σ aller Punktsymmetrieelemente von S, welcher als das Symmetriegebiet von S bezeichnet werden soll[1]).

Liegt ein Punkt P_σ im Schnitt σ aller Punktsymmetrieelemente s von S, so ist er in allen s enthalten und es gehören daher nach (2) sämtliche s von S zur Symmetriegruppe von P_σ; liegt umgekehrt ein Punkt P' außerhalb des Schnittes σ, so gibt es mindestens ein Symmetrieelement s' von S, welches P' nicht enthält, dieses s' kann nach (2) auch nicht in der Symmetriegruppe von P' enthalten sein, und es kann demnach die Symmetriegruppe S' eines Punktes P' außerhalb von σ nicht S sein.

Bezeichnen wir nun die Koordinaten der allgemeinen Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ von S mit x_S, y_S, z_S, so läßt sich je nach dem σ ein Punkt, eine Gerade, eine Ebene oder ein dreidimensionaler Raum ist x_S, y_S, z_S als lineare Funktionen von 0, 1, 2 oder 3 Variabeln darstellen.

Jeder Punktlage P_S wird nun entsprechend dem Symmetriegebiet ihrer Symmetriegruppe ein bestimmter Freiheitsgrad zugeordnet, so zwar, daß der Freiheitsgrad f_S gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, je nachdem das Symmetriegebiet ein Punkt, eine Gerade, eine Ebene oder ein dreidimensionaler Raum ist. (4)

Die Koordinaten x_S, y_S, z_S der allgemeinen Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ von S lassen sich stets als ganze lineare Funktionen von $(3 - f_S)$, also höchstens von 3 Variablen m, n, p darstellen, wobei f_S den Freiheitsgrad von S, resp. von P_S bezeichnet[2]). (5)

e) Die Gerade im Diskontinuum.

Die Darstellung der Geraden G im Diskontinuum kann in einfachster Form folgendermaßen gegeben werden; es seien A_1 und A_2 zwei beliebige Punkte auf G und x_1, y_1, z_1, resp. x_2, y_2, z_2 ihre Koordinaten, dann gilt:

$$(x_1 - x_2) : (y_1 - y_2) : (z_1 - z_2) = u : v : w \tag{6}$$

wobei u, v, w Konstante sind, welche von der speziellen Wahl der Punkte A_1 und A_2 auf G unabhängig sind. Ist das Verhältnis $u : v : w$ rational und

---

1) Der Begriff des Symmetriegebietes wird hier in die Schoenfliessche Systematik eingeführt, weil sich mit seiner Hilfe viele Sätze der geometrischen Strukturtheorie schärfer und einfacher formulieren lassen.

2) Ist z. B. die Symmetriegruppe $S = C_{2h}$ so besteht sie gemäß Niggli, Tabelle, S. 132, aus einer digonalen Achse C_2, einer dazu senkrechten Spiegelebene C_S und einem Symmetriezentrum C_i im Schnitt beider. Das Symmetriegebiet C_{2h} besteht daher nur aus dem einen Punkt, in welchem sich C_2, C_S und C_i schneiden; der Freiheitsgrad $f_{C_{2h}}$ von C_{2h} ist daher gleich 0.

sind U, V, W die kleinsten ganzen Zahlen, welche zueinander im Verhältnis $u : v : w$ stehen, so werden U, V, W die Indizes der Geraden G genannt und G selbst heißt eine rationale Gittergerade.

Jede Gerade G im Gitter kann eindeutig durch das Verhältnis von $u : v : w$ und die Koordinaten x_1, y_1, z_1 eines Punktes auf G gegeben werden.

Der analytische Ausdruck für die Koordinaten x, y, z der allgemeinen Punktlage auf G ist dann durch die Gleichung

$$(x - x_1) : (y - y_1) : (z - z_1) = u : v : w \text{ gegeben;} \tag{7}$$

bei rationalen Geraden tritt an die Stelle von $u : v : w$ das Verhältnis der Indizes $U : V : W$.

f) Die Ebene im Diskontinuum.

Die Darstellung einer Ebene E im Diskontinuum kann folgendermaßen gegeben werden.

Es seien x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 die Koordinaten zweier beliebiger Punktlagen auf E dann gilt zunächst:

$$h(x_1 - x_2) + k(y_1 - y_2) + l(z_1 - z_2) = 0, \tag{8}$$

wobei h, k, l Konstante sind, welche von der speziellen Wahl des Punktes auf E unabhängig sind.

Ist das Verhältnis $h : k : l$ rational und sind H, K, L die kleinsten ganzen Zahlen, welche zueinander im Verhältnis $h : k : l$ stehen, so werden H, K, L die Indizes der Ebene E genannt und E selbst heißt eine rationale Ebene.

Jede Ebene E im Gitter kann eindeutig durch das Verhältnis $h : k : l$ und die Koordinaten x_1, y_1, z_1 eines Punktes in E gegeben werden; der analytische Ausdruck für die Koordinaten x, y, z der allgemeinen Punktlage auf E ist durch die Gleichung

$$h(x - x_1) + k(y - y_1) + l(z - z_1) = 0 \text{ gegeben;} \tag{9}$$

bei rationalen Ebenen tritt an Stelle von h, k, l, die Indizes H, K, L.

Ausführliche Beschreibungen des Diskontinuums sind für jede Raumgruppe erstmalig von A. Schoenflies l. c., dann vervollständigt von P. Niggli und schließlich von R. Wyckoff[1]) gegeben worden.

Die Tabellenwerke von P. Niggli und R. Wyckoff ergänzen sich gegenseitig, indem das erstere die Symmetrieverhältnisse im Diskontinuum ausführlich behandelt und erschöpfend darstellt, während das letztere auch

---

1) Ralph W. G. Wyckoff, »The analyt. expression of the results of the Theory of Space-Groups. Washington 1922.

noch die Lagen strukturell-gleichwertiger Partikel in jeder Raumgruppe explizite zusammenstellt, die bei ersterem zwar eindeutig gekennzeichnet, aber nicht explizite angegeben sind.

Wir gehen nun dazu über die Systematik der Symmetriegruppen zu entwickeln.

II. Die Systematik der Punktsymmetriegruppen.

A) Beziehungen zwischen den Punktsymmetriegruppen im Diskontinuum.

Gemäß dem Freiheitsgrad f_S einer Punktlage P_S der Punktsymmetriegruppe S und der Anzahl der unsymmetrischen Partikeln $m^{(S)}_{C_1}$, welche zum Aufbau von S notwendig und hinreichend sind, läßt sich zunächst eine Ordnung der 32 Punktsymmetriegruppen in Form der nachfolgenden Tabelle geben; es wird dabei f_S der Kürze halber auch als Freiheitsgrad der Punktsymmetriegruppe S bezeichnet und die $m^{(S)}_{C_1}$ Zahlen werden der Niggli Tab., S. 401, entnommen.

Tabelle 1.

f_S	$m^{(S)}_{C_1}$									
	1	2	3	4	6	8	12	16	24	48
3	C_1									
2		C_S								
1		C_2	C_3	C_4 C_{2v}	C_6 C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}			
0		C_i		S_4 V C_{2h}	C_{3i} C_{3h} D_3	D_4 V_d C_{4h} V_h	T D_6 C_{6h} D_{3h} D_{3d}	D_{4h}	O T_d T_h D_{6h}	O_h

Die Punktsymmetrieelemente und Punktsymmetriegruppen im Diskontinuum sind nun im allgemeinen nicht voneinander unabhängig, sondern bedingen sich zum Teil gegenseitig. Die Fülle dieser Beziehungen gestatten es nicht hier eine vollständige Übersicht zu geben, doch soll nachfolgend eine Beziehung eingehender studiert werden, welche für die nachfolgenden Überlegungen wesentlich ist und bisher nicht dargestellt wurde.

Wir wollen nämlich untersuchen, wann eine Punktsymmetriegruppe S_1 in einer anderen Punktsymmetriegruppe S

desselben Diskontinuums ganz enthalten, also eine Untergruppe der letzteren ist.[1]

Betrachten wir zu diesem Zweck wieder den Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von S_1 also ihr Symmetriegebiet σ_1 und wenden Satz (3) an, so folgt:

Alle Punkte P_{σ_1} im Diskontinuum deren Punktsymmetriegruppe identisch mit der Symmetriegruppe S_1 einer Punktlage P_1 ist, liegen im Symmetriegebiet von S_1, d. h. im Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von S_1. (10)

Enthält eine Punktsymmetriegruppe S eine andere Punktsymmetriegruppe S_1, so ist umgekehrt das Symmetriegebiet σ von S ganz in dem Symmetriegebiet σ_1 von S_1 enthalten. (11)

Zu einer analytischen Formulierung dieser geometrischen Aussagen gelangt man durch folgende Überlegung:

Wie oben gezeigt, muß einerseits σ_1 das Symmetriegebiet σ ganz enthalten, und andererseits kann σ_1 sowohl wie σ nur ein Punkt, eine unbegrenzte Gerade, eine unbegrenzte Ebene oder der ganze dreidimensionale Raum sein[2].

Aus der Erfüllung dieser beiden Forderungen folgen nun eine Reihe von Beziehungen, die wir zunächst für die einzelnen Fälle, a) daß σ_1 ein Punkt, b) eine Gerade, c) eine Ebene oder d) ein Raum ist, ableiten wollen.

a) σ_1 ist ein Punkt P_{S_1} mit der Punktsymmetriegruppe S_1 also $f_{S_1} = 0$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß nach (11) in σ_1 enthalten sein; da nun σ_1 nur aus dem einen Punkt P_{S_1} besteht, so kann auch σ nur aus diesem einen Punkt bestehen; hieraus folgt:

a) $\sigma_1 \equiv \sigma \equiv P_{S_1} \equiv P_S$,

wobei P_S die allgemeine Punktlage in σ bezeichnet.

Da nun im Diskontinuum jedem Punkt und somit auch dem Punkt $P_{S_1} \equiv P_S$ eindeutig eine Punktsymmetriegruppe entspricht, so folgt aus a)

$$S_1 \equiv S$$

und hieraus

$$f_{S_1} = f_S = 0$$

1) Die allgemeinere Aufgabe für alle Symmetriegruppen im Diskontinuum, also auch für diejenigen, welche nicht Punktsymmetriegruppen sind, wird in der II. Mitteilung behandelt.

2) Daß das Symmetriegebiet σ immer ein Punkt, eine unbegrenzte Gerade, eine unbegrenzte Ebene, oder der ganze dreidimensionale Raum sein muß, ergibt sich daraus, daß die Punktsymmetrieelemente selbst und somit auch ihr Schnitt σ nur Punkte, Gerade, Ebenen oder der dreidimensionale Raum sind.

und

$$\mathfrak{r}_{SS_1} = 0 \tag{12a}$$

oder nach den Koordinaten aufgelöst

$$(x_S - x_{S_1}) = (y_S - y_{S_1}) = (z_S - z_{S_1}) = 0. \tag{13a}$$

b) Das Symmetriegebiet σ_1 ist eine Gerade G_1 mit den Indizes U_1, V_1, W_1, deren allgemeine Punktlage P_{S_1} die Punktsymmetriegruppe S_1 hat, also $f_{S_1} = 1$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß nach (11) in σ_1 enthalten sein; da nun σ_1 eine Gerade G_1 ist haben wir für σ zwei und nur zwei Fälle zu unterscheiden je nachdem σ eine Gerade G oder ein Punkt P_S ist:

1. σ ist eine Gerade G, also $f_S = 1$, dann muß, da σ in σ_1 enthalten ist, $G \equiv G_1$ somit

$$\sigma \equiv \sigma_1 \equiv G \equiv G_1$$

sein; analog wie bei a) folgt hieraus

$$S_1 \equiv S,$$

$$f_{S_1} = f_S = 1$$

und

2. σ ist ein Punkt P_S, also $f_S = 0$, dann muß, da σ in σ_1 enthalten ist, P_S auf G_1 liegen; hieraus folgt:

$$\sigma \not\equiv \sigma_1$$

somit

$$S \not\equiv S_1$$

und wegen der Voraussetzung 2)

$$f_S = f_{S_1} - 1.$$

Für den Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$, welcher die allgemeine Punktlage P_S (mit den Koordinaten x_S, y_S, z_S) in σ und der allgemeinen Punktlage P_{S_1} (mit den Koordinaten $x_{S_1}, y_{S_1}, z_{S_1}$) in σ_1 verbindet, gilt aber in beiden Fällen 1) und 2) dieselbe Gleichung

$$\mathfrak{r}_{SS_1} \,//\, G_1 \tag{12b}$$

und

$$(x_S - x_{S_1}) : (y_S - y_{S_1}) : (z_S - z_{S_1}) = U_1 : V_1 : W_1 \tag{13b}$$

da in beiden Fällen σ in σ_1 enthalten sein muß.

c) Das Symmetriegebiet σ_1 ist eine Ebene E_1 mit den Indizes H_1, K_1, L_1, deren allgemeine Punktlage P_{S_1} die Punktsymmetriegruppe S_1 hat, also $f_{S_1} = 2$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß in σ_1 enthalten sein, wir haben demnach für σ 3 und nur 3 Fälle zu unterscheiden je nachdem σ eine Ebene, eine Gerade oder ein Punkt ist.

1. σ ist eine Ebene E also $f_S = 2$,
dann folgt wie oben

$$\sigma_1 \equiv \sigma \equiv E_1 \equiv E \text{ und}$$
$$S_1 \equiv S \text{ sowie}$$
$$f_{S_1} = f_S.$$

2. σ ist eine Gerade G, also $f_S = 1$,
dann folgt wie oben

$$\sigma_1 \neq \sigma$$
$$S_1 \neq S$$
$$f_S = f_{S_1} - 1.$$

3. σ ist ein Punkt P_S, also $f_S = 0$,
dann folgt wie oben

$$\sigma_1 \neq \sigma$$
$$S_1 \neq S$$
$$f_S < f_{S_1} - 1.$$

Für den Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$ gilt aber wieder in allen 3 Fällen dieselbe Gleichung, da σ in allen Fällen in σ_1 also in E_1 enthalten sein muß:

$$\mathfrak{r} \parallel E_1 \text{ und wegen (8)} \tag{12c}$$

$$H_1(x_S - x_{S_1}) + K_1(y_S - y_{S_1}) + L_1(z_S - z_{S_1}) = 0. \tag{13c}$$

d) Das Symmetriegebiet σ_1 ist der dreidimensionale Raum R_1 dessen allgemeine Punktlage P_{S_1} die Punktsymmetriegruppe S_1 hat, also $f_{S_1} = 3$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß in σ_1 enthalten sein, somit haben wir für σ 4 und nur 4 Fälle zu unterscheiden und zwar

1. σ ist der dreidimensionale Raum, also $f_S = 3$,
dann gilt wie oben

$$\sigma \equiv \sigma_1 \equiv R_1 \equiv R \text{ und}$$
$$S_1 \equiv S \text{ sowie}$$
$$f_{S_1} = f_S = 3.$$

Die Fälle 2., 3. und 4. also $f_S = 2$, $f_S = 1$ und $f_S = 0$ können gemeinsam behandelt werden, und es folgt:

$$\sigma \neq \sigma_1$$
$$S_1 \neq S$$
$$f_S \leq f_{S_1} - 1.$$

Für den Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$ lassen sich keine einschränkenden Bedingungen ableiten, da die Bedingung σ muß in σ_1 enthalten sein, hier stets trivial erfüllt ist; $\mathfrak{r}_{SS_1}$ kann also beliebig orientiert sein und eine beliebige Größe haben.

Zusammenfassend ergibt sich also aus a), b), c) und d)

Ist eine Punktsymmetriegruppe S_1 in einer von ihr verschiedenen Punktsymmetriegruppe S als Untergruppe enthalten, so ist: (14)

$$f_S \leq f_{S_1} - 1 \qquad \text{für } S \neq S_1$$

und ferner

Ist eine Symmetriegruppe S_1 in einer Symmetriegruppe S enthalten, so ist der Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$ der von einem beliebigen Punkt P_S aus dem Symmetriegebiet σ von S zu einem beliebigen Punkt P_{S_1} des Symmetriegebietes σ_1 von S_1 führt, ganz in σ_1 enthalten und es gibt je nachdem σ_1 a) ein Punkt P_1, b) eine Gerade G_1, c) eine Ebene E_1 oder schließlich d) ein Raum R_1 ist, die Beziehung: (15)

$$\mathfrak{r}_{SS_1} = 0 \text{ für } f_{S_1} = 0, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich einem Punkt } P_1 \qquad (12^a)$$

$$\mathfrak{r}_{SS_1} \parallel G_1 \text{ für } f_{S_1} = 1, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich einer Gerade } G_1 \qquad (12^b)$$

$$\mathfrak{r}_{SS_1} \parallel E_1 \text{ für } f_{S_1} = 2, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich einer Ebene } E_1 \qquad (12^c)$$

$$\mathfrak{r}_{SS_1} \text{ beliebig für } f_{S_1} = 3, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich dem Raum } R_1. \qquad (12^d)$$

Die Beziehungen (12) lassen sich auch als Gleichungen (13) zwischen den Koordinaten von P_{S_1} und P_S schreiben.

Es ergibt sich so die folgende Tabelle als Zusammenstellung der Beziehungen (13^a), (13^b) und (13^c).

Tabelle 2.

f_{S_1}	Beziehungen zwischen den Koordinaten von P_S u. P_{S_1}
$f_{S_1} = 0$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist ein Punkt P_{S_1} mit den Koordinaten $x_{S_1}, y_{S_1}, z_{S_1}$	$x_S - x_{S_1} = 0$ $y_S - y_{S_1} = 0$ $z_S - z_{S_1} = 0$
$f_{S_1} = 1$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist eine Gerade G_1 mit den Indizes U_1, V_1, W_1	$(x_S - x_{S_1}) : (y_S - y_{S_1}) : (z_S - z_{S_1}) = U_1 : V_1 : W_1$
$f_{S_1} = 2$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist eine Ebene E_1 mit den Indizes H_1, K_1, L_1	$H_1 (x_S - x_{S_1}) + K_1 (y_S - y_{S_1}) + L_1 (z_S - z_{S_1}) = 0$
$f_{S_1} = 3$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist der dreidimensionale Raum	—

Nebstbei sei bemerkt, daß die in Tabelle 2 zusammengestellten Beziehungen nicht nur notwendig sondern auch hinreichend dafür sind, daß eine Punktsymmetriegruppe S_1, deren Symmetriegebiet σ_1 durch die allgemeine Punktlage P_{S_1} gegeben ist, in einer Punktsymmetriegruppe S, deren Symmetriegebiet σ durch die allgemeine Punktlage P_S charakterisiert wird, enthalten ist.

Die Sätze (14) und (15) ermöglichen eine einfache Systematik der 32 Punktsymmetriegruppen, welche ihre Beziehungen zueinander zum Ausdruck bringt.

Wir ordnen die 32 Punktsymmetriegruppen zunächst nach ihrem Freiheitsgrad in vier Zeilen derart, daß in der ersten Zeile alle Punktsymmetriegruppen mit $f_S = 3$ also nur C_1, in der zweiten Zeile alle Symmetriegruppen mit $f_S = 2$ also nur C_S, in der dritten Zeile alle Punktsymmetriegruppen mit $f_S = 1$ also C_2, C_3, C_4, C_6, ferner C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v} und schließlich in der letzten Zeile alle 22 Punktsymmetriegruppen ohne Freiheitsgrad stehen.

Gemäß (14) kann eine Punktsymmetriegruppe S_1 in einer von ihr verschiedenen Punktsymmetriegruppe S nur dann enthalten sein, wenn $f_S \leq f_{S_1} - 1$ also S mindestens eine Zeile tiefer als S_1 steht; berücksichtigt man ferner, daß S alle Symmetrie-Elemente von S_1 enthalten muß, wenn es S_1 enthält, so erkennt man, daß eine Punktsymmetriegruppe der unteren Zeilen enthalten sein kann; so ist z. B. C_S offenbar nur in C_{2v}, C_{3v}, C_{4v} und C_{6v} und nicht in C_2, C_3, C_4, C_6 enthalten.

Um alle Punktsymmetriegruppen zu finden, in welchen eine bestimmte Punktsymmetriegruppe S enthalten sein kann, hat man also nur alle Symmetriegruppen S, deren Freiheitsgrad $f_S \leq f_{S_1} - 1$, in der Tabelle 1 aufzusuchen und aus dieser, mit Hilfe der Niggli-Haupttabelle II, S. 132, diejenigen S zu bestimmen, welche alle Symmetrie-Elemente von S_1 enthalten.

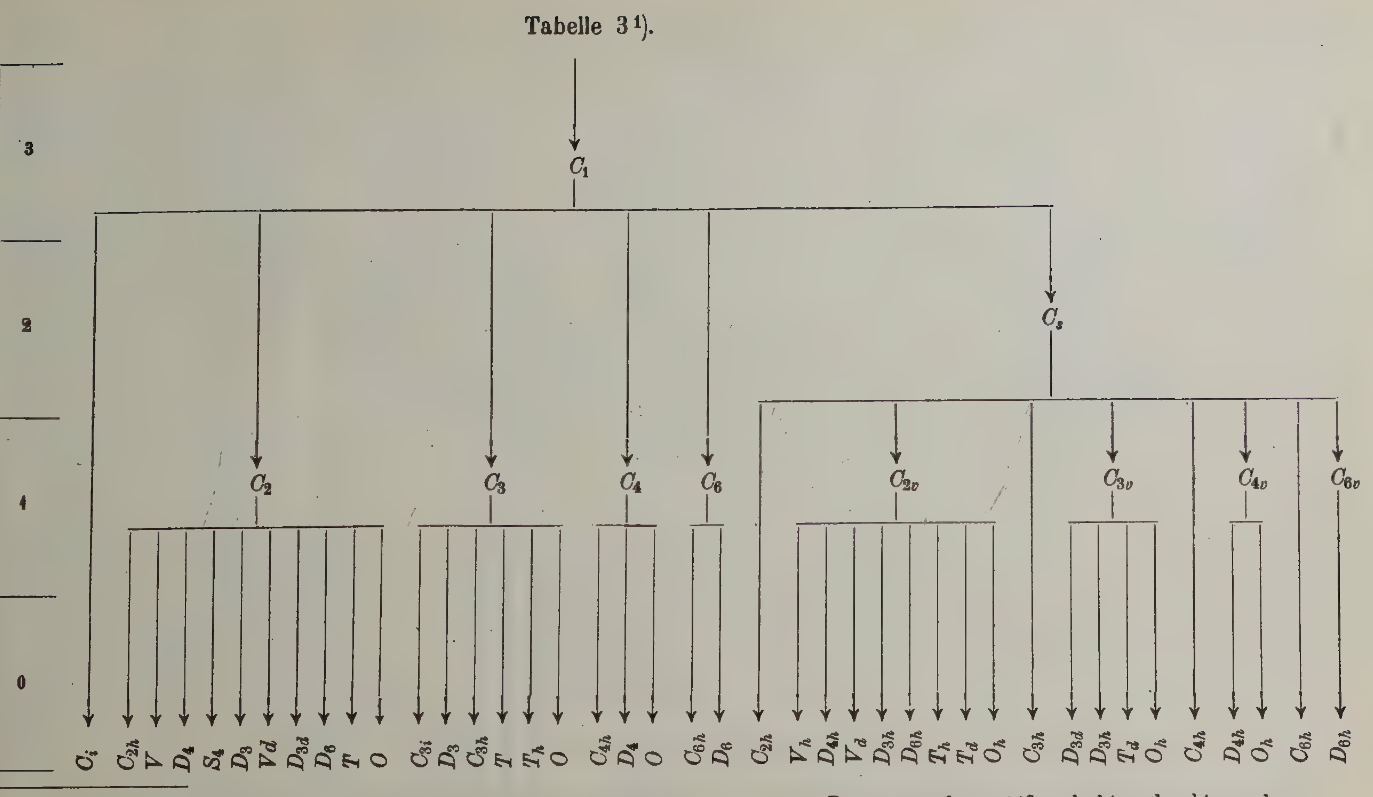
Verbindet man nun noch durch einen Pfeil jede Punktsymmetriegruppe S_1 mit allen S, in denen S_1 enthalten ist, so ergibt sich die nachstehende Tabelle 3.

Gemäß (14) führen alle Pfeile von einer Punktsymmetriegruppe einer höheren Zeile zu der einer unteren Zeile; um Überkreuzungen zu vermeiden, sind in der letzten Zeile einige Punktsymmetriegruppen mehrfach geschrieben.

B. Symmetriehaupt- und Unter-Gruppen im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G.

Mit Hilfe der Tabellen 2 und 3 können wir nun auch die Punktsymmetriegruppen im Diskontinuum jeder Raumgruppe R.G. systematisch

Tabelle 3[1]).



1) Die in der letzten Zeile 0 aufgeführten Symmetriegruppen mußten wegen Raummangel um 90° gedreht gedruckt werden.

wie folgt ordnen: Wir suchen zuerst die Punktsymmetriegruppen aller Punktlagen im Gitter einer Raumgruppe R.G. auf und stellen sie in einer Liste zusammen.

Eine Systematik dieser Punktsymmetriegruppen ergibt sich nun daraus, daß die in der Liste aufgeführten Punktsymmetriegruppen im allgemeinen nicht voneinander unabhängig sind, sondern manche Punktsymmetriegruppen in anderen ganz enthalten sind; streicht man zunächst alle Punktsymmetriegruppen weg, welche ganz in einer anderen enthalten sind, so bleiben verhältnismäßig wenige Punktsymmetriegruppen übrig; diese sind in keiner anderen Punktsymmetriegruppe der R.G. enthalten und sollen als Symmetriehauptgruppen der R.G. und die in der Tabelle gestrichenen also in den Hauptgruppen enthaltenen als Symmetrieuntergruppen der R.G. bezeichnet werden. Eine Systematik der Punktsymmetriegruppen aller Punktlagen im Gitter einer Raumgruppe R.G. ergibt sich also dadurch, daß wir zuerst alle Symmetriehauptgruppen im Gitter aufzusuchen und dann die zu jeder Symmetriehauptgruppe gehörigen Untergruppen. Wir können uns dabei offenbar auf die Ordnung der Punktsymmetriegruppen in einem Elementarkörper beschränken, da ja im ganzen Diskontinuum die Symmetriegruppen eines Elementarkörpers nur translatorisch wiederholt werden.

a) Bestimmung der Symmetriehauptgruppen im Diskontinuum einer R.G.

Prinzipiell kann man im Diskontinum jeder Raumgruppe alle Symmetriehauptgruppen so aufsuchen, daß man zunächst der Niggli-Tabelle, S. 403 ff., alle in der Raumgruppe R.G. zulässigen Symmetriebedingungen einer Punktlage entnimmt; zu jeder Symmetriebedingung gehören im Elementarkörper im allgemeinen mehrere Symmetriegruppen S_k; diese können dann sämtlich den Tabellen, S. 144 ff., entnommen werden.

Mit Hilfe der hier abgeleiteten Tabellen 2 und 3 kann nun jede Punktsymmetriegruppe geprüft werden, ob sie in einer anderen Punktsymmetriegruppe der R.G. enthalten ist oder nicht. Führt man diese Prüfung explizite an allen S_k durch, so erhält man alle Symmetriehauptgruppen der R.G., indem man diejenigen S_k zusammenstellt, welche in keiner anderen Punktsymmetriegruppe des R.G. enthalten sind.

Rascher und übersichtlicher gestaltet sich jedoch das Vorgehen unter Benutzung zweier Hilfssätze und der Niggli-Tabelle, S. 403 ff., in welcher die Symmetriebedingung, Zähligkeit und Freiheitsgrad jeder Punktlage im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G. angegeben ist. Wir leiten zunächst die drei Hilfssätze wie folgt ab:

Wird in einer beliebigen Raumgruppe R.G. die Zähligkeit einer Punktlage P_{S_1} mit der Punktsymmetriegruppe S_1 als n_{S_1}, die Zähligkeit einer

Punktlage P_S mit der Punktsymmetriegruppe S als n_S bezeichnet, so können wir uns fragen, welche Beziehungen zwischen n_S und n_{S_1} bestehen müssen, wenn S die Punktsymmetriegruppe S_1 als Untergruppe enthält.

Zunächst folgt aus (10), daß P_S im Schnitt aller Symmetrie-Elemente von S und P_{S_1}, im Schnitt aller Symmetrie-Elemente von S_1 liegen muß; ist nun S_1 in S enthalten, so sind 2 Fälle möglich und zwar a) $S_1 \equiv S$, dann ist auch $n_{S_1} = n_S$ und b) $S_1 \neq S$, dann wird P_S von allen Symmetrie-Elementen von S_1 und mindestens von einem weiteren Symmetrie-Element in sich übergeführt, während P_{S_1} nur von den Symmetrie-Elementen von S_1 in sich übergeführt wird; daraus folgt:

$$\frac{n_{S_1}}{n_S} \geq 2 \text{ für } S_1 \neq S \text{ oder in Worten:} \tag{16}$$

(16) Ist eine Symmetriegruppe S_1 in einer von ihr verschiedenen Symmetriegruppe S als Untergruppe enthalten, so gilt

$$n_S \leq \frac{n_{S_1}}{2} \text{ für } S_1 \neq S.$$

Ist also $n_{R.G.}^{(min)}$ die kleinste in der Raumgruppe R.G. zulässige Zähligkeit, so gibt es kein n_S in der Raumgruppe, für welches $n_S \leq \frac{n_{R.G.}^{(min)}}{2}$ ist; mithin gibt es auch keine von S_1 verschiedene Punktsymmetriegruppe S in welcher S_1 als Untergruppe enthalten wäre.

Hieraus folgt:

Hilfssatz (1).

Ist die Zähligkeit einer Punktlage gleich $n_{R.G.}^{(min)}$, d. h. der kleinsten in der Raumgruppe R.G. zulässigen Zähligkeit, so ist die Punktsymmetriegruppe von P nur in sich selbst enthalten und somit eine Symmetriehauptgruppe der R.G. (17)

Berücksichtigen wir nun, daß nach (14) eine Punktsymmetriegruppe S_1 nur dann in einer von ihr verschiedenen Symmetriegruppe S enthalten sein kann, wenn

$$f_S \leq f_{S_1} - 1 \text{ ist, so folgt}$$

Hilfssatz (2).

Ist der Freiheitsgrad einer Punktlage gleich $f_{R.G.}^{(min)}$, d. h. der kleinste in der Raumgruppe zulässige Freiheitsgrad, so ist die Symmetriegruppe dieser Punktlage in keiner anderen Punktsymmetriegruppe der R.G. enthalten und somit eine Symmetriehauptgruppe der R.G. Wir möchten eine Punktlage im Diskontinuum, deren Punktsymmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der R.G. ist, einen Hauptpunkt und das aus ihm mit Hilfe der Gesamtheit der Gittersymmetrie-Elemente abgeleitete Gitter ein Hauptgitter der R.G. nennen. (18)

Nunmehr lassen sich alle Symmetriehauptgruppen im Diskontinuum eines R.G. leicht folgendermaßen aufsuchen.

Wir entnehmen der Niggli-Tabelle, l. c., S. 404 ff. erstens alle Symmetriebedingungen $s^{(1)}_{n\,(\min)}$, $s^{(2)}_{n\,(\min)} \ldots s^{(\nu)}_{n\,(\min)}$ aller Punktlagen, deren Zähligkeit gleich $n^{(\min)}_{\mathrm{R.G.}}$ ist, zweitens alle Symmetriebedingungen $s^{(1)}_{f\,(\min)}$; $s^{(2)}_{f\,(\min)} \ldots s^{(\varrho)}_{f\,(\min)}$ aller Punktlagen, deren Freiheitsgrad $f^{(\min)}_{\mathrm{R.G.}}$ ist; nun suchen wir in den ausführlichen Tabellen, S. 144 ff., alle Symmetriegruppen $S_{(\min)}$ auf, deren Symmetriebedingung $s^{(\nu)}_{n\,(\min)}$ oder $s^{(\varrho)}_{f\,(\min)}$ ist. Alle diese Symmetriegruppen $S_{(\min)}$ sind nach (17) und (18) Symmetriehauptgruppen der R.G.

Um nun zu prüfen, ob im Diskontinuum der Raumgruppe R.G. außer den Symmetriegruppen $S_{(\min)}$, welche den $s^{(\nu)}_{n(\min)}$ und $s^{(\varrho)}_{f(\min)}$ entsprechen, noch andere Symmetriehauptgruppen vorkommen, müssen wir noch jede in der R.G. gemäß den Niggli-Tabellen zulässige Symmetriegruppe prüfen[1], ob sie in einer der Hauptgruppen $S_{(\min)}$ enthalten ist oder nicht; unter den in den aufgeführten Hauptgruppen nicht enthaltenen Symmetriegruppen müssen dann noch die weiteren Hauptgruppen der R.G. aufgesucht werden. Die Prüfung wurde explizite an sämtlichen 230 Raumgruppen durchgeführt und ergab, daß in fast allen Raumgruppen nur die $S_{(\min)}$ Symmetriehauptgruppen sind; in den wenigen in der nachfolgenden Tabelle mit einem Stern bezeichneten Raumgruppen blieb noch eine Symmetriegruppe übrig, die in keiner anderen enthalten, also selbst eine Hauptgruppe war.

Die Tabelle 4 gibt die Symmetriebedingung, den Freiheitsgrad und die Zähligkeit aller Hauptpunktlagen jeder R.G. an, also aller Punktlagen, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der betreffenden Raumgruppe R.G. ist.

Die Tabelle 4 ist so zu verstehen, daß in der ersten Spalte die Raumgruppen aufgezählt sind und zwar in derselben Reihenfolge, wie bei Niggli, l. c., S. 403 ff.; der besseren Übersicht wegen ist diese Spalte in zwei Spalten geteilt, so zwar, daß in der ersten das Symbol der Kristallklasse, in der zweiten, die Nummer der Raumgruppe angegeben ist.

In der obersten Zeile der Tabelle 4 sind alle 32 im Diskontinuum möglichen Symmetriebedingungen nach Freiheitsgraden 0, 1, 2, 3 und innerhalb jedes Freiheitsgrades nach steigender Anzahl von $m^{(S)}_{c_1}$, d. h. nach steigender Symmetrie.

---

1) Die Prüfung wird entweder explizite geometrisch oder mit Hilfe der Tabellen 2 und 3 durchgeführt. Die Wiedergabe der Prüfung soll hier nicht explizite gegeben werden, da sie sehr umfangreich ist und prinzipiell keine neuen Gesichtspunkte ergibt.

Tabelle 4.

Raum-gruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																						1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
C_1	1																																1
C_i	1																						1										
C_s	1																															1	
	2																																2
	3																															2	
	4																																4
C_2	1																														1		
	2																																2
	3																														2		
C_{2h}	1																					1											
	4																						2								2		
	2																						2									2	
	5																						2										
	3																					2	4										
	6																						4								4		
C_{2v}	1																												1				
	4																														2	2	
	3																														2		
	6																														2		
	8																														2		
	10																														2		
	2																															2	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raum-	gruppe	Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																						1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
C_{2v}	7																															2	
	5																																4
	9																																4
	11																												2		4		
	13																														4		
	12																															4	
	14																												2				
	15																														4	4	
	16																														4	4	
	17																														4		
	18																												4		8		
	19																														8		
	20																												2				
	22																														4	4	
	21																														4		
V	1																				1												
	2																														2		
	3																														2		
	4																																4
	6*																				2										4*		
	5																														4		
	7																				4												
	8																				2												
	9																														4		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raum-	gruppe	Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																													
		0																					1							2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
V_h	1															1																	
	3																				2	2											
	2																				2		4										
	4																				2		4										
	5																					2							2				
	7*																					2									4*		
	9																					2											
	12																					2											
	13																						4						2				
	11																						4								4	4	
	6																						4								4		
	8																						4								4		
	10																						4								4		
	14																						4								4		
	16																						4									4	
	15																						4										
	19															2						4											
	21																				4	4							4				
	20																				4	4											
	22*																				4		8								8*		
	17																					4	8						4				
	18*																					4	8								8*		
	23															4					8	8											
	24																				8		16										

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																						1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
V_h	25															2							8										
	26																				4	4	8										
	28																					4							4				
	27																						8								8		
C_3	1																													2			
	4																													6			
	2																																6
	3																																6
C_{3i}	1																2						6										
	2																6						18										
C_{3v}	1																										2						
	2																										2			4			
	3																													4			
	4																													4			
	5																										6						
	6																													12			
D_3	1																		2														
	2*																		2											4*			
	3																														6		
	4																														6		
	5																														6		
	6																														6		
	7																		6														

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raum-	gruppe	Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0 ≺																						1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
D_{3d}	1											2							4			6											
	3											2										6											
	2																4		4				12										
	4																4		4				12										
	5											6										18											
	6																12		12				36										
S_4	1																			1													
	2																			2													
C_4	1																											1			2		
	3																														2		
	2																																4
	4																																4
	5																											2			4		
	6																														4		
C_{4v}	1																								1				2				
	2																											2	2				
	5																											2			4		
	6																											2			4		
	3																												2		4		
	4																												2		4		
	7																												2				
	8																														4		
	9																								2				4				

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																						1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
C_{4v}	10																											4	4				
	11																												4				
	12																														8		
C_{4h}	1														1							2											
	3																						4					2			4		
	2																					2											
	4																						4								4		
	5														2							4	8										
	6																						8								8		
V_d	1													1							2												
	2																			2	2												
	3																			2									2				
	4																			2													
	5*													2															4*				
	6																			4	4												
	7																			4	4												
	8																			4	4												
	9													4																			
	10																			8	8												
	11													2						4	4												
	12																			4													
D_4	1												1								2												
	2																				2							2					

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																														
		0																					1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
D_4	5																			2													
	6																			2													
	3																													4		
	7																													4		
	4																													4		
	8																													4		
	9											2								4													
	10*																			4											8*		
D_{4h}	1						1								2																	
	2											2		2						4	4												
	5													2	2																	
	6													2						4	4												
	3											2	2								4												
	4											2							4	4		8										
	7												2								4			2								
	8																		4	4		8					4					
	9												2		2																	
	10												2		2					4	4												
	14														2				4		4												
	13																		4	4	4												
	12												2							4	4												
	11																		4	4		8										
	15												2										8										

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																				1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3l}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
D_{4h}	16																			4	4	4							4				
	17						2							4		4						8											
	18												4	4	4	4						8											
	19													4								8											
	20																			8	8		16										
C_{3h}	1																	2															
D_{3h}	1										2																						
	3										2							4															
	2																	4	4														
	4																	4	4														
C_6	1																									2				4	6		
	6																													4			
	4																														6		
	5																														6		
	2																																12
	3																																12
C_{6v}	1																							2			4		6				
	2																									4				8	12		
	3																										4			8			
	4																										4						
C_{6h}	1									2								4				6											
	2																4	4					12										

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																													
		0																				1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
D_6	1								2										4		6												
	6																		4														
	4																				6												
	5																				6												
	2																														12		
	3																														12		
D_{6h}	1					2					4					6																	
	2								4	4								8	8		12	12											
	3										4	4						8	8			12											
	4										4	4										12											
T	1							4													3												
	2							4																									
	3							2													6												
	4																													4			
	5																													8	12		
T_h	1				4											3																	
	2							2									4				6												
	3				4			8														24											
	4							8									16																
	5				2											6	8																
	6																4																
	7																8														24		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																													
		0																					1							2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
T_d	1			1										3																			
	2			4																													
	3			2										6						12													
	4							2												6	6												
	5							8												24													
	6																			12										16			
O	1		1										3																				
	2							2											4		6												
	3		4					8													24												
	4							8											16														
	5												6						8		12												
	6																		4														
	7																		4														
	8																		8		12												
O_h	1	1					3																										
	2		2										6				8			12													
	3				2									6		6			8														
	4			2								4		6							12												
	5	4		8												24																	
	6		8		8									24	24																		
	7			8								16																					
	8							16									32		32	48													
	9	2					6					8		12																			
	10																16		16	24	24												

Die Zähligkeiten der Punktlagen, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der Raumgruppe R.G. ist, sind nun so in die Tabelle eingetragen, daß sie in der Zeile der Raumgruppen R.G. und in der Spalte der Symmetriebedingung ihrer Symmetriegruppe stehen. Punktlagen, deren Symmetriegruppe eine Symmetrieuntergruppe der R.G. sind, wurden nicht in diese Tabelle aufgenommen.

Es ist noch zu bemerken, daß alle Punktsymmetriegruppen der in der Tabelle 4 aufgeführten Symmetriebedingungen wegen (13) und (14) Symmetriehauptgruppen sind, nur bei den mit * bezeichneten Symmetriebedingungen sind nicht alle Punktsymmetriegruppen, sondern nur diejenigen, welche von keinem anderen Punktsymmetrie-Element geschnitten werden, Symmetriehauptgruppen.

b) Systematik der Punktsymmetriegruppen in jeder Raumgruppe.

Mit Hilfe der Tabelle 4 und den ausführlichen Tabellen von Niggli, S. 144ff., resp. R. Wyckoff, l. c., kann nun in jeder Raumgruppe die vollständige Systematik der Symmetriegruppen so durchgeführt werden, daß zunächst alle Symmetriehauptgruppen der R.G. zusammengestellt und dann, die in jeder Hauptgruppe enthaltenen Symmetriegruppen angegeben werden.

Dieses ausführliche Tabellenwerk soll hier nicht wiedergegeben werden, da für die praktischen Anwendungen im allgemeinen die Kenntnis der Symmetriehauptgruppen allein genügt und diese ja durch die Tabelle 4 für allgemeine Raumgruppen bestimmt sind.

Wir gehen nun dazu über, die quantitative Prüfung der geometrischen Strukturtheorie an Hand der röntgenographischen Strukturbestimmungen von Kristallen zu diskutieren.

III. Die Kristalle als homogene Diskontinua.

Die Systematik der 230 Raumgruppen zeigt zunächst, daß in jeder einzelnen Raumgruppe einzählige Schraubenachsen, also Translationen vorkommen müssen.

Es ist daher zweckmäßig die Bedeutung dieser Gittersymmetrie Elemente, welche in jedem Diskontinuum auftreten müssen, gesondert zu diskutieren und dann erst die Gesamtheit der Gittersymmetrie-Elemente zu betrachten.

A. Die Raumgitterstruktur der Kristalle und ihre experimentelle Prüfung.

Aus der geforderten anisotropen homogenen und diskontinuierlichen Verteilung der Partikeln im Raum folgt zunächst geometrisch die Raumgitterstruktur der Kristalle. In jeder Raumrichtung gibt es eine be-

stimmte Translationsperiode, nach welcher sich alle Konfigurationen der Partikeln im Gitter wiederholen. Nach (1) sind diese Translationsperioden mit den kürzesten Translationsperioden e, f, g, durch die Vektorgleichung

$$t = Ue + Vf + Wg$$

verknüpft, wobei U, V, W ganze Zahlen sind.

Experimentell lassen sich diese Vorstellungen mit Hilfe der v. Laueschen Entdeckung der Röntgeninterferenzen streng prüfen.

Die Translationsperiode in einer bestimmten Raumrichtung gibt sich am deutlichsten in den Röntgendiagrammen zu erkennen, welche die Drehung des Kristallsplitters um die betreffende Raumrichtung und Durchleuchtung mit parallelem monochromatischem Licht auftreten[1]). Die Interferenzen sind auf einer Parallelschar von Schichtlinien angeordnet, aus deren Abstand die reziproke Translationsperiode in Richtung der Drehachse direkt abgelesen werden kann; die einzelnen Schichtlinien kontrollieren sich dabei gegenseitig.

Die Gleichung (1) läßt sich nun experimentell beliebig scharf prüfen, indem man beliebig viele Translationsperioden röntgenographisch vermißt und mit den nach Gleichung (1) aus dreien derselben berechneten[2]) vergleicht. Eine zweite experimentelle Prüfung ergibt sich daraus, daß die in den Achsenrichtungen gemessenen Translationsperioden mit den makroskopisch bestimmten Achsenverhältnissen in Einklang stehen müssen.

Schließlich ergibt sich noch eine dritte Möglichkeit experimenteller Prüfung, indem man berücksichtigt, daß der Kristall einerseits als Multiplum der chemischen Bruttoformel[3]), andererseits als periodische Wiederholung des Elementarkörpers gedacht werden kann.

Es gilt dann nach Bragg:

$$V_E \cdot s = n \frac{M\,(\text{chem. Br.})}{L} \tag{19}$$

1) M. Polanyi: Die Naturwiss. 8, 337 (1921). — M. Polanyi: Zeitschr. f. Phys. 7, 149 (1921). — M. Polanyi und K. Weissenberg: Zeitschr. f. Phys. 9, 123 (1921).

2) Die kürzesten Translationsperioden sind im Gitter leicht auffindbar, da sie stets ‖ den Kristallachsen oder ‖ den Raum- oder Flächendiagonalen des Elementarkörpers liegen müssen.

3) Als chemische Bruttoformel wird das Ergebnis der qualitativen und quantitativen Elementaranalyse bezeichnet, so zwar, daß die qualitative Elementaranalyse die chemisch verschiedenen Atomarten und die quantitative ihre prozentuelle Zusammensetzung festgestellt. Gemäß dem Daltonschen Gesetz der multiplen Proportion hat die chemische Bruttoformel stets die Form $(A_\alpha B_\beta \ldots N_\nu)$, wobei $A, B \ldots N$ die chemisch verschiedenen Atomarten und $\alpha\ \beta \ldots \nu$ ganze Zahlen bezeichnen; durch die chemische Bruttoformel ist lediglich die prozentische Zusammensetzung, aber nicht die Größe des Moleküls gegeben, so wird z. B. Benzol C_6H_6 und Azetylen C_2H_2 derselben chemischen Bruttoformel CH zugeordnet.

wobei V_E das Volumen des Elementarkörpers,
M (chem. Br.) das Formelgewicht der Bruttoformel,
s das spez. Gewicht des Kristalls,
L die Loschmidtsche Zahl,
n eine ganze Zahl
bedeutet.

Löst man (19) nach n auf, so ergibt sich:

$$n = \frac{V_E \cdot s \cdot L}{M\,(\text{chem. Br.})} . \tag{20}$$

Die Ganzzahligkeit von n läßt sich nun experimentell prüfen, da auf der rechten Seite der Gleichung nur experimentell meßbare Größen stehen.

Die oben angeführten drei Prüfungen des Bravaisgitters sind an einem großen experimentellen Material durchgeführt worden und haben die Theorie für alle reinen Kristalle vollauf bestätigt; und es ist bei reinen Kristallen kein Experiment bekannt, welches im Gegensatz dazu steht.

Wir wollen nunmehr das Bravaisgitter und damit die Translationsperioden als experimentell gesichert ansehen und nach ihrer physikalischen Bedeutung fragen.

Die physikalische Bedeutung der Translationsperioden gibt sich
a) in den Röntgendiagrammen,
b) in den makroskopischen Achsenverhältnissen
zu erkennen.

Um auch für die durch (20) definierte Zahl n und damit für den materiellen Inhalt des Elementarkörpers eine physiologische Deutung zu erhalten, müssen wir genauer auf die Raumgruppentheorie eingehen.

Die einzelnen materiellen Partikel können nämlich gemäß dieser Theorie nicht willkürlich, noch statistisch, im Elementarkörper verteilt sein, sondern müssen so liegen, daß die makroskopisch beobachtbare Kristallsymmetrie, also die Symmetrie des Scheinkontinuums, als Folge der Symmetrie des Diskontinuums, also der Symmetrie der Atomlagen im Gitter erscheint.

Die Atomlagen im Gitter müssen also allen Gittersymmetrie-Elementen, welche die betreffende Raumgruppe vorschreibt, entsprechen.

Die experimentelle Prüfung dieser Folgerung läßt die physikalische Bedeutung der Gesamtheit der Gittersymmetrie Elemente für die Beschreibung der Atomlagen im Kristall und für die Deutung der Röntgendiagramme erkennen.

B. Symmetrie der Atomlagen im Gitter.

Aus den Lagen der Atome im Gitter läßt sich die Intensitätsverteilung im Röntgendiagramm berechnen und insbesondere mit Hilfe

des Strukturfaktors zeigen, daß bestimmte Interferenzen im Diagramm fehlen müssen, wenn die Anordnung der Beugungszentren im Elementarkörper den Symmetrieanforderungen aller Gittersymmetrie-Elementen der Raumgruppe entspricht. Diese systematischen Auslöschungen sind in den Haupttabellen XI und XII Niggli, l. c., S. 492ff., zusammengestellt und bilden die Grundlage der Raumgruppenbestimmung.

Die Röntgendiagramme zeigen nun in der Tat diese systematischen Auslöschungen [1]) und bestätigen so die physikalische Bedeutung der Gittersymmetrie-Elemente bezüglich der Atomlagen. Bei ungeordneter Lage der Beugungszentren im Gitter wäre das Fehlen dieser Interferenzen in den Röntgendiagrammen unverständlich.

Auch quantitativ können die für das Diskontinuum geforderten Symmetrien der Atomlagen geprüft werden, indem bei symmetrischer Lage der Atome im Diskontinuum das nach Gleichung (20) bestimmte n nicht eine beliebige ganze Zahl sein darf, sondern den durch die Raumgruppe bestimmten Einschränkungen unterliegen muß.

Denken wir uns nämlich die Gesamtheit der durch eine bestimmte Raumgruppe R.G. gegebenen Gittersymmetrie-Elemente räumlich explizite gezeichnet und legen dann ein Atom A relativ zu ihnen fest, so wird es durch sie kaleidoskopartig vervielfältigt. Die Anzahl der so im Elementarkörper erzeugten strukturell gleichwertigen Atomlagen wurde die Zähligkeit der Atomlage A genannt[2]).

Zur Ableitung der quantitativen Beziehungen haben wir zu berücksichtigen, daß der materielle Inhalt J_E des Elementarkörpers einerseits ein Multiplum der chemischen Bruttoformel und andererseits als Summe der strukturell im Diskontinuum verschiedenen Atome geschrieben werden kann, wobei in der Summe jedes Atom mit seiner Zähligkeit zu multiplizieren ist[3]); die Elimination von J_E ergibt die gesuchte Beziehung zwischen der Anzahl n der chemischen Bruttoformeln im Elementarkörper und den in der Raumgruppe zulässigen Zähligkeiten für Atomlagen.

---

1) Vgl. z. B. die Strukturen von C Diamant, Zn, Sn, $CO(NH_2)_2$ usw., wo diese besonders sicher nachgewiesen wurden.

2) Die vierte Haupttabelle P. Niggli, l. c., S. 404ff., stellt die in jeder Raumgruppe zulässigen Zähligkeiten zusammen, sie ist der Übersicht wegen am Schluß der Arbeit wiedergegeben.

3) Der Beweis kann folgendermaßen gegeben werden: Der Elementarkörper muß von jeder strukturell verschiedenen Atomart mindestens ein Atom enthalten, da der Kristall ja nur eine translatorische Wiederholung des Elementarkörpers darstellt, gemäß der Definition der Zähligkeit enthält aber ferner der Elementarkörper von jeder strukturell verschiedenen Atomart soviel, als ihre Zähligkeit angibt, damit ist aber der obige Satz bewiesen.

Bezeichnet man die chemisch verschiedenen Atome mit $A^{(k)}$ und ihre kleinsten ganzen Verhältniszahlen in der chemischen Bruttoformel mit α_k (wobei $k = 1, 2 \ldots k \ldots \mu$ ist), so ist die chemische Bruttoformel der kristallisierenden Substanz in der Form

$$(\text{chem. Br.}) = \sum_{k=1}^{k=\mu} \alpha_k A^{(k)} \tag{21}$$

gegeben.

Der materielle Inhalt J_E des Elementarkörpers ist dann gemäß (3) ein Multiplum der chemischen Bruttoformel also

$$J_E = n \sum_{k=1}^{k=\mu} \alpha_k A^{(k)} \tag{22}$$

gegeben. Andererseits ist aber der materielle Inhalt des Elementarkörpers gleich der Summe aller strukturell verschiedenen Atomarten, wobei jede Atomart noch mit ihrer Zähligkeit zu multiplizieren ist [2]). Wir berücksichtigen nun, daß chemisch identische Atome auch strukturell verschieden sein können und unterscheiden demnach die strukturell verschiedenen Atome $A_s^{(k)}$ derselben chemischen Atomart $A^{(k)}$ durch ihren unteren Index s; wir bezeichnen ferner die Zähligkeit von $A_s^{(k)}$ mit $n_s^{(k)}$, wobei s die Werte $1, 2 \ldots s \ldots w_k$ annehmen kann.

Der materielle Inhalt des Elementarkörpers kann dann allgemein in Form der Gleichung

$$J_E = \sum_{s=1}^{s=w_k} \sum_{k=1}^{k=\mu} n_s^{(k)} A_s^{(k)} \tag{23}$$

geschrieben werden.

Um nun (22) und (23) miteinander in Beziehung zu setzen, müssen wir in (23) wieder den Unterschied zwischen chemisch identischen, aber strukturell verschiedenen Atomen vernachlässigen, also

$$A^{(k)} = A_1^{(k)} \ldots = A_s^{(k)} \ldots = A_{w_k}^{(k)}$$

setzen, dann geht (23) in die Form

$$J_E = \sum_{k=1}^{k=\mu} N_k A^{(k)} \tag{24}$$

über, wobei

$$N_k = \sum_{s=1}^{s=w_k} n_s^{(k)} \tag{25}$$

ist.

1) Siehe Anm. 3 S. 45.

Bezeichnet nun $T(N_k)$ den größten gemeinsamen Teiler der N_k, so kann man in (24) diesen vor die Summe nehmen, also (24) in der Form

$$J_E = T(N_k) \sum_{k=1}^{k=\mu} \frac{N_k}{T(N_k)} \cdot A^{(k)}. \tag{26}$$

Der Vergleich von (22) mit (26) gibt nun direkt die gesuchten Beziehungen

$$\alpha_k = \frac{N_k}{T(N_k)} \tag{27}$$

und daher

$$n = T(N_k). \tag{28}$$

Will man die Gleichung (28) experimentell prüfen, so ist es zweckmäßig, ihr noch eine andere Form zu geben, welche die Beziehungen zwischen den Zähligkeiten $n_s^{(k)}$, welche in einer Raumgruppe zulässig sind, berücksichtigt.

Wir benutzen dazu den folgenden Hilfssatz (29) der in allen Raumgruppen mit Ausnahme von T^5, T_d^6, O^8 und O_h^{10} gilt[1]): Jede Zähigkeit n_s einer Raumgruppe R.G. ist ein ganzes Multiplum, der kleinsten in R.G. zulässigen Zähligkeit $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$; oder in Formeln

$$n_s = c_s \cdot n_{\text{R.G.}}(\text{min}) \text{ für R.G.} \neq T^5,\ T_d^6,\ O^8 \text{ und } O_h^{10}. \tag{29}$$

Aus (29) folgt nun direkt, daß alle $n_s^{(k)}$ und somit auch alle N_k, sowie ihr gemeinsamer Teiler $T(N_k)$ durch $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$ teilbar sein müssen.

In Formeln läßt sich dieser Sachverhalt folgendermaßen schreiben: Aus (29) folgt zunächst unter derselben Einschränkung:

$$n_s^{(k)} = C_s^{(k)} \cdot n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})} \tag{30}$$

wobei die $C_s^{(k)}$ ganze Zahlen sind, wobei (30) eingesetzt in (25) ergibt

$$N_k = \sum_{s=1}^{s=w_k} C_s^{(k)} \cdot n_{\text{R.G.}}(\text{min}),$$

somit

$$N_k = C_k \cdot n_{\text{R.G.}}(\text{min}), \tag{31}$$

1) Ein strenger Beweis dieses Hilfssatzes wurde explizite erbracht, in dem für jede der 230 Raumgruppen mit Ausnahme der 4 oben genannten, alle Zähligkeiten n_s als ganze Multipla der jeweils kleinsten Zähligkeit $n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})}$ dargestellt wurden; diese Beweisführung kann deshalb als streng angesehen werden, weil es in jeder Raumgruppe nur eine endliche Anzahl von n_s gibt, also die explizite Durchführung in endlich vielen Schnitten möglich ist. Die Niggli-Tabelle, S. 404 ff., in welcher alle Zähligkeiten n_s zusammengestellt, kann zu dieser Beweisführung benutzt werden, und es läßt sich auch umgekehrt die Gleichung für jede Raumgruppe an Hand dieser Tabelle leicht verifizieren. Eine direkte Beweisführung aus den allgemeinen Sätzen, welche ja der Tabelle zugrunde liegen, ist sehr umfangreich und umständlich.

wobei

$$C_{(k)} = \sum_{s=1}^{s=w_k} C_s^{(k)} \tag{32}$$

eine ganze Zahl ist und schließlich aus (31)

$$T(N_k) = n_{\text{R.G.}}(\text{min}) \cdot T(C_k), \tag{33}$$

wobei $T(C_k)$ den größten gemeinsamen Teiler der C_k bezeichnet.

Die Gleichungen (27) und (28) gehen unter Berücksichtigung von (31) und (33) über in

$$\alpha_k = \frac{C_k}{T(C_k)} \text{ für R.G.} \neq T^5,\ T_d^6,\ O^8 \text{ und } O_h^{10} \tag{34}$$

und

$$n = n_{\text{R.G.}}(\text{min}) \cdot T(C_k) \text{ für R.G.} \neq T^5\ T_d^6,\ O^8 \text{ und } O_h^{10} \tag{35}$$

ist, wobei C_k und $T(C_k)$ ganze Zahlen sind. welche durch die Gleichungen (32) und (31) gegeben sind.

Die Gleichung (33) läßt sicn nun experimentell folgendermaßen nachprüfen:

Die Symmetrie des Diskontinuums, also die Raumgruppe R.G. des Kristalls, läßt sich, wie oben erwähnt, aus den systematischen Aus-

Tabelle 1. Elemente.

Element	Kristallsystem	gefunden n	berechnet $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$	berechnet $n : n_{\text{R.G.}}(\text{min})$
Al, Ca, Fe_γ, Co_β, *Ni, Cu, Rh, Pd, Ag,* Ce_β, *Jr, Pt, Au, Pb, Th*	Kubisch (allseitig flächenzentrierter Elementarkörper) Typus: *Al*	4	4	1
C_D, *Si, Ge,* Sn_α	Kubisch (allseitig flächenzentrierter Elementarkörper) Typus: C_D	8	8	1
Li, Na, K, Fe_α Fe_β, Fe_δ, *Cr, Mo, W, Ta, V*	Kubisch (raumzentrierter Elementarkörper) Typus: Fe_α	2	2	1
Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce_α, Co_α, *Ru, Os*	hexagonal (dichteste Kugelpackung) Typus: *Zn*	2	2	1
Jn, Sn_β	tetragonal eigener Typus	2 4	2 4	1
Sb, Bi	trigonal rhomboedrisch Typus: *Bi*	2	1	2
S_α	rhombisch, eigener Typus	128	118	16

Tabelle II. Anorganische Verbindungen.

Kristall	Kristallsystem u. Gittertyp	Anzahl d. chem. Mol. im Elem.-Körper gefunden n	berechnet $n^{(min)}_{R.G.}$	$n : n^{(min)}_{R.G.}$
LiF, LiCl, LiBr, LiJ, NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, RbF, RbCl, RbBr, RbJ, LiH, CsF, $(NH_4)Cl$[1]), $(NH_4)Br$[1]), $(NH_4)J$[1]), *AgCl, AgBr, MgO, BeO, CaO, SrO, BrO, CdO, NiO, PbS, CaSe, SrSe, BaSe*	Kubisch (flächenzentriert) Typus: *NaCl*	4	4	1
CsCl, CsBr, TlCl, $(NH_4)Cl$[2]), $(NH_4)Br$[2]), $(HN_4)J$[2])	Kubisch (einf. primitiv) Typus: *CsCl*	1	1	1
AgJ, CuCl, CaBr, CuJ, ZnS	Kubisch (flächenzentr.) Typus: *ZnS* (Zinkblende)	4	4	1
$CaCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $NaNO_3$	rhomboedrisch, Typus: $CaCO_3$	2	2	1
$Ag_2[MoO_4]$, $K_2[Zn(CN)_4]$, $K_2Cd(CN)_4]$, $K_2[Hg(CN)_4]$, $F_2[FeO_4]$, $Al_2[MgO_4]$	Kubisch (allseit. flächenzentr.) Typus: $Ag_2[MoO_4]$	8	8	1
$ZrSiO_4$, YPO_4	tetragonal, Typus: $ZrSiO_4$	8	8	1
ZnS (Wurzit), *CdS, ZnO, AgJ*	hexagonal, Typus: *ZnS* (Wurzit)	2	2	1
CaF_2, BaF_2	Kubisch (flächenzentr.), Typus: CaF_2	4	4	1
Ca_2O, Ag_2O	Kubisch (einf. prim.), Typus: Cu_2O	2	2	1
FeS_2, MnS_2	Kubisch (flächenzentr.), Typus: FeS_2	4	4	1
TiO_2 (Rutil), SnO_2	tetragonal, Typus: TiO_2 (Rutil)	2	2	1
TiO_2 (Anatas)	tetragonal (alls. flächenzentr.) Typus: TiO_2 (Anatas)	8	8	1
$K_2[PtCl_6]$, $K_2[SnCl_6]$, $Rb_2[PdBr_6]$, $(NH_4)_2[PlCl_6]$, $(NH_4)_2[SnCl_6]$, $Cl_2[Ni(NH_3)_6]$, $Br_2[Ni(NH_3)_6]$, $J_2[Ni(NH_3)_6]$, $(NH_4)_2[SiF_6]$	Kubisch (alls. flächenzentr.) Typus: $K_2[PtCl_6]$	4	4	1
$Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$	Kubisch (einf. primitiv) Typus: $Ca(NO_3)_2$	4	4	1
SnJ_4	Kubisch (einf. prim.), Typus: SnJ_4	1	1	1
$NaClO_5$, $NaBrO_3$	Kubisch (einf. prim.), Typus: $NaClO_3$	4	4	1
$Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$	trigonal (rhomboedr.), Typus: $Mn(OH)_2$	1	1	1
$K_2[PtCl_4]$, $K_2[PdCl_4]$, $(NH_4)_2[PdCl_4]$	tetragonal, Typus: $K_2[PtCl_4]$	1	1	1

1) Bei hoher Temperatur. 2) Bei niederer Temperatur.

löschungen gewisser Interferenzen im Röntgendiagramm gemäß der Niggli-Tabelle S. 492 und S. 493 ff. bestimmen und durch die so bestimmte Raumgruppe R.G. ist gemäß der Niggli-Tabelle, S. 404 ff., das $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$ gegeben.

Andererseits läßt sich nach (20) aus dem Volumen des Elementarkörpers V_E, der Dichte des Kristalls s, und dem Formelgewicht der chemischen Bruttoformel das n berechnen.

Tabelle III. Organische Kristalle.

Name	n	$n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})}$	$n : n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})}$
1. Hexamethylentetramin	2	2	1
2. Pentaerythrit	2	2	1
3. Harnstoff	2	2	1
4. Monomethylharnstoff	4	4	1
5. Dimethylharnstoff	2	2	1
6. Oxalsäure (wasserfrei)	4	4	1
7. Anthracen	2	2	1
8. Naphtalin	2	2	1
9. Rohrzucker	2	2	1
10. Weinsäure	2	2	1
11. Hexachlorbenzol	2	2	1
12. Tetrabromkohlenstoff (kub.)	1	1	1
13. Metaldehyd	8	2	4
14. Acetaldehydammoniak	6	1	6

Gemäß (35) muß nun dieses n nicht nur eine ganze Zahl, sondern ein ganzes Multiplum von $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$ sein, und dies kann experimentell geprüft werden. Die Prüfung des gesamten experimentellen Materials ergibt nun nicht nur eine quantitative Bestätigung von (35) sondern liefert auch einen Hinweis auf einen besonders einfachen Zusammenhang zwischen n_k und $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$.

Die Tabellen I, II und III geben einen Überblick über das gesamte experimentelle Material[1]) und zeigen, daß der in der letzten Spalte der Tabellen angegebene Quotient eine ganze Zahl ist; damit ist die Gleichung (35) an dem gesamten experimentellen Material quantitativ bestätigt.

Darüber hinaus weist aber das in den Tabellen aufgeführte experimentelle Material noch auf eine besonders einfache Beziehung zwischen

1) Das experimentelle Material ist der Zusammenstellung von P. P. Ewald, Kristalle u. Röntgenstrahlen entnommen, ebendort ausführlicher Literaturnachweis; in Tabelle III ist auch unter 3 und 4 experimentelles Material benutzt, welches einer unveröffentlichten Arbeit von H. Mark entstammt und ich möchte auch an dieser Stelle ihm bestens für die Überlassung dieses Minerals danken.

chemischer Konstitution und Kristallbau hin, welche sich darin ausdrückt, daß der genannte Quotient fast bei allen untersuchten Kristallen gleich 1 also n gleich $n_{\text{R.G.}}(\text{min})$ ist; nur bei (S, Bi, As), ferner Acetaldehydammoniak und einigen Substanzen, bei welchen auch in Dampf und Lösung Polymerisationen bekannt sind, ist der Quotient größer als 1.

Die Theorie dieses einfachen zunächst empirisch gegebenen Gesetzes wird in den nächsten Mitteilungen gegeben[1]).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft und der van't Hoff Stiftung bin ich für die zur Durchführung der Arbeiten bewilligten Mittel zu besonderem Dank verpflichtet

---

1) Die hier wiedergegebenen Tabellen scheinen eine Bestätigung der Shearerschen Regel zu sein, wonach der Elementarkörper eines Kristalls nur die Mindestzahl chemischer Moleküle enthält, welche nach Shearer als Quotient aus den Zähligkeiten einer unsymmetrischen Partikel in der Kristallklasse und im chemischen Molekül berechnet werden kann; dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn die in diesen Tabellen aufgeführte Zahl $n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})}$ ist lediglich durch die Symmetrie des Kristalls (Raumgruppe) eindeutig bestimmt, während die Berechnung der Shearerschen Quotienten die Kenntnis der Molekülsymmetrie voraussetzt; für die Elemente und die meisten anorganischen Salze läßt sich der Shearersche Quotient wegen Unkenntnis der Molekülsymmetrie überhaupt nicht berechnen, und da außerdem die Zähligkeit der unsymmetrischen Partikel in einer Kristallklasse nur bis auf einige Alternativen (je nach der Zentrierung des Elementarkörpers) angegeben werden kann, so ist auch bei Kenntnis der Molekularsymmetrie die Berechnung der Shearerschen Quotienten nicht eindeutig. Unter Berücksichtigung dieser Umstände scheint die quantitative Formulierung der Shearerschen Regel nicht in der Lage die experimentellen Befunde aufzuklären; nicht der Shearersche Quotient, sondern die kleinste in der Raumgruppe zulässige Zähligkeit allein scheint für die Anzahl der chemischen Moleküle im Elementarkörper maßgebend zu sein; eine genauere Formulierung dieser Regel wird erst in der dritten Mitteilung gegeben werden.

Eingegangen am 21. März 1925.

III. Der Aufbau der Kristalle.

II. Mitteilung.

Atomgruppen im Kristall und ihre physikalische Bedeutung.

Von

K. Weissenberg.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.

In dieser Mitteilung sollen in strenger Form die rechnerischen und geometrischen Grundlagen für eine quantitative Theorie des Kristallbaus abgeleitet werden.

Die grundlegende Problemstellung sowie die ersten quantitativen Beziehungen sind von W. Nernst[1]) gegeben worden und gründen sich auf die spezifischen Wärmen der Kristalle bei tiefen Temperaturen.

Die v. Lauesche Entdeckung der Röntgeninterferenzen ermöglichte die Sammlung eines quantitativen experimentellen Materials auf Grund röntgenographischer Strukturbestimmungen. Diese wurden insbesondere von G. Aminoff, v. Arkel, W. H. und W. L. Bragg, W. P. Davey, P. Debye, R. G. Dickinson, P. P. Ewald, W. Gerlach, R. Glocker, R. Gross, R. O. Herzog, A. W. Hull, W. Jahnke, G. Phragmen, M. Polanyi, E. Posniak, P. Niggli, W. Mckeehan, H. Mark, F. Rinne, P. Scherrer, E. Schiebold, L. Vegard, K. Weissenberg, A. Westgreen, R. W. G. Wyckoff[2]) mit größter Genauigkeit durchgeführt und zum Teil wurden von den Verfassern für die einzelnen untersuchten Kristalle bestimmte Auffassungen des Kristallbaus vorgeschlagen.

Parallel mit der experimentellen Entwicklung wurde auch die Theorie

---

1) W. Nernst, Göttinger Vorträge (S. 63ff. Leipzig 1914 bei Teubner); vgl. auch Nernst u. Lindemann, Sitz.-Ber. der Berliner Akademie 1912.

2) Zum genauen Literaturnachweis vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923, Verlag Springer.

des Kristallbaus gefördert[1]). W. Kossel eröffnete das Verständnis der Ionengitter, indem er auf die alte elektrische Theorie der chemischen Kräfte von Berzelius (1819) in Verbindung mit der Ionentheorie von Arrhenius (1887) zurückgriff und eine große Reihe von Eigenschaften von Ionengittern unter der Annahme starrer Ionen ableitete.

An diese Grundvorstellung schließen sich zunächst zwei Entwicklungsreihen an, die den Aufbau und die Eigenschaften der Ionengitter systematisch aufklären.

Die eine Entwicklungsreihe versucht die physikalischen Eigenschaften von Kristallen einfacher chemischer Zusammensetzung quantitativ aus schrittweise verfeinerten Annahmen über die Natur der Ionen abzuleiten. M. Born hat diesen Weg konsequent verfolgt und insbesondere die thermodynamischen, optischen und elastischen Eigenschaften der Kristalle berechnet. Eine sehr fruchtbare Vorstellung über die Deformation der Ionen bei ihrer Vereinigung zum Molekül oder Kristall verdanken wir F. Haber. A. Reis hat hieraus für den Kristallbau der festen Halogenwasserstoffe wichtige Konsequenzen ableiten können.

In systematischer Weise wurde der Einfluß der Deformation der Ionen bei der Kristallisation insbesondere von M. Born, K. Fajans, J. A. Wasastjerna, W. Heisenberg, J. Meisenheimer, ferner von H. Beutler, W. Frankenburger, A. Holstamm, G. Joos und A. Scott studiert[2]).

Die zweite Entwicklungsreihe versucht den Kristallbau aus den chemischen Erfahrungen, insbesondere aus den Wernerschen Vorstellungen über Koordinations- und Molekülverbindungen zu verstehen.

Hier hat P. Pfeifer[3]) in einer Reihe von Arbeiten die Fruchtbarkeit solcher Überlegungen dargetan. Für organische Kristalle sind diese Probleme insbesondere von W. H. und W. L. Bragg[4]), R. O. Herzog, M. Polanyi, H. Mark und K. Weissenberg studiert worden.

Die beiden genannten Reihen von Arbeiten beschäftigen sich nur mit solchen Substanzen, welche als Ionenverbindungen angesehen werden

---

1) Da das Problem des Kristallbaus bereits Gegenstand sehr vieler Arbeiten geworden ist, würde eine historische Darstellung sehr umfangreich werden; das nachfolgend angegebene Literaturverzeichnis ist nicht vollständig und wir beschränken uns darauf nur diejenigen Arbeiten zu skizzieren, welche das speziell hier erörterte Problem unmittelbar gefördert haben; so konnten leider auch die wichtigen Arbeiten von P. v. Groth und anderen hier nicht diskutiert werden.

2) Bezüglich Literaturnachweis vgl. K. Fajans, Zeitschr. f. Krist. **61**, 47 ff. (1925).

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **92**, 376 ff. (1915), **97**, 161 ff. (1916), **105**, 26 ff. (1918), **112**, 81 ff. (1920), **137**, 275 ff. (1924).

4) X-Rays and Cristall-Structure. London, G. Bell & Sons. Proc. Roy. Soc. **88**, 277 (1913) und **89**, 249 (1914). Phil. Mag. **28**, 355 (1914) und **39**, 647 (1920).

können; man bezeichnet sie im Anschluß an W. Nernst dualistisch oder im Anschluß an R. Abegg als heteropolar und stellt ihnen die unitarischen bzw. homöopolaren Verbindungen gegenüber[1]). Die Unterscheidung dieser beiden extremen Typen chemischer Verbindungen erweist sich trotz mancher offenkundiger Schwäche, die insbesondere in der Undefiniertheit der homöopolaren Bindung ihren Grund hat, als äußerst fruchtbar.

A. Reis[2]) hat im Anschluß an die Arbeiten von W. Nernst und F. Haber diese Unterscheidung an die Spitze seiner Überlegungen gestellt und gelangt durch sie als erster zu einem systematischen Überblick, welcher die wichtigsten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und Kohäsionseigenschaften der Kristalle prägnant und qualitativ in Übereinstimmung mit der Erfahrung zum Ausdruck bringt.

Die genannten Arbeiten von A. Reis enthalten aber auch quantitative Ansätze zur Behandlung des Kristallbaus, welche auf Grund weniger plausibler Hypothesen eine Verknüpfung der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle mit den phys.-chem. Erfahrungen herstellen, und zu einer eindeutigen Definition der »Kristallmoleküle« und »Kristallradikale« im Gitter führen.

Aber nicht nur von physikalisch und physikalisch-chemischer Seite, sondern vor allem von geometrischer Seite wurde das Problem des Kristallbaus vielfach bearbeitet.

Gestützt auf die Vorarbeiten von Hauy, Bravais, L. Sohncke und anderen hat A. Schoenflies[3]) den Grundstein zu der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle geliefert. Die von ihm erstmalig abgeleitete vollständige Systematik aller Symmetriemöglichkeiten homogener Diskontinua und die Tabellen für alle im homogenen Diskontinuum zulässigen Atomlagen bilden die Grundlage aller experimentellen Strukturbestimmungen und geometrischen Überlegungen über den Kristallbau.

P. Niggli[4]) hat dann, wohl als erster auf die physikalische Bedeutung bestimmter geometrisch ausgezeichneter Atomgruppen im Gitter hingewiesen und einige spezielle Beispiele diskutiert. F. Rinne ent-

1) Vgl. hierzu W. Nernst, Theoretische Chemie.

2) A. Reis, Zeitschr. f. Phys. **1**, 308 (1920) und Zeitschr. f. Phys. **2**, vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 408 (1920).

3) A. Schoenflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur (Leipzig 1891), vgl. Neuauflage ebenda ausführlicher Literaturnachweis.

4) P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 55ff. (1919); vgl. auch derselbe, Zeitschr. f. Kristall. **56**, 12ff. und 167ff. (1921); derselbe, Zeitschr. f. Kristall. **60**, 249ff. (1924); derselbe, Geom. Krist. d. Diskontinuums, S. 424ff. Leipzig 1919, Verlag Bornträger; derselbe, Lehrbuch d. Mineralogie (Berlin 1924, Verlag Bornträger).

wickelte allgemeine Gesichtspunkte für eine Feinbaulehre und schließlich hat A. Reis, wie oben erwähnt, durch Einführung bestimmter Hypothesen eine Präzisierung und Systematik des ganzen Gebietes geben können.

Eine neue Anwendungsmöglichkeit der geometrischen Strukturtheorie zeigte M. Polanyi[1]) am Beispiel der Zellulose, indem er durch röntgenographische Gitterbestimmung, unter Anwendung der geometrischen Strukturtheorie, eine unbekannte chemische Strukturformel bis auf wenige Alternativen festlegen konnte.

Die nachfolgend mitgeteilten Überlegungen sollen nun dazu dienen, frei von jeder Hypothese, also in strenger Form, lediglich aus der geometrischen Strukturtheorie eine Systematik abzuleiten, welche bezüglich der für den Kristallbau physikalisch maßgebenden dynamischen »Baugruppen« des Kristalls dieselbe Vollständigkeit beansprucht, wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß zunächst der Begriff von Punkt- und Atomgruppen im homogenen Diskontinuum in strenger Form eingeführt und ihre Symmetriemöglichkeiten, sowie ihre quantitative Zusammensetzung erschöpfend dargestellt wird.

Sodann wird der Beweis geführt, daß jede Atommenge im Gitter im dynamischen Sinn als Baugruppe des Kristalls angesehen werden kann.

Die abgeleitete Systematik der Atomgruppen beansprucht somit bezüglich der im Kristall dynamisch definierten Baugruppen dieselbe Vollständigkeit, wie die Systematik der 230 Raumsysteme für die Kristalle selbst.

Die praktische Bedeutung dieser Systematik hat sich insbesondere nach drei Richtungen hin bewährt und zwar gestattet sie erstens: das vorhandene experimentelle Material an Strukturbestimmungen einheitlich systematisch zu ordnen, in strenger Form alle Alternativen des dynamischen Aufbaus zu diskutieren und auf diese Weise die »Kristallmoleküle« und »Kristallradikale« für jeden Kristall zu bestimmen.

Zweitens: stellt sie ein fruchtbares heuristisches Prinzip dar, um die Zusammenhänge von chemischer Konstitution und Kristallbau (Habitus und Kohäsionskräfte) zu finden und die Bauprinzipien klarzulegen. Drittens lassen sich eine große Anzahl sehr scharfer Struktureinschränkungen angeben. Über diese Folgerungen aus den hier entwickelten Grundlagen soll in den nächsten Mitteilungen berichtet werden.

Die Arbeit ist in zwei Hauptteile und einem Anhang gegliedert.

Im ersten Hauptteil wird der Begriff der Partikelgruppen ein-

---

1) M. Polanyi, Die Naturwissenschaften **10**, 411 (1922).

geführt, ihre vollständige Systematik entwickelt und Tabellen angegeben, welche gestatten alle in einem Gitter möglichen Atomgruppen direkt abzulesen.

Im zweiten Hauptteil wird in strenger Form der Nachweis dafür erbracht, daß die im ersten Hauptteil entwickelte Systematik aller Atomgruppen im Gitter für die im Kristall möglichen Baugruppen dieselbe Vollständigkeit beansprucht, wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst. Als Baugruppen werden dabei alle Atomkomplexe im Kristall betrachtet, welche die Eigenschaft haben, daß jedes Atom einer Baugruppe an die übrigen Atome derselben Baugruppe durch stärkere Kräfte gebunden ist als an alle anderen Atome im Kristall. Die im ersten Hauptteil entwickelte Systematik gibt somit die geometrische und rechnerische Grundlage für eine quantitative und strenge Theorie des Kristallbaus, welche in den nachfolgenden Mitteilungen entwickelt werden soll.

Im Anhang sind schließlich einige Beweise und Anmerkungen zusammengestellt, welche die Darstellung der Systematik zu sehr belasten würden.

1. Hauptteil.

In der ersten Mitteilung wurden die Punkt- und Atom-Lagen im Diskontinuum diskutiert und die Systematik ihrer Symmetriegruppen entwickelt.

Wir wollen nun dazu übergehen Punkt- und Atom-Mengen im Diskontinuum zu betrachten und die Systematik ihrer Symmetriegruppen zu entwickeln.

Der Gedankengang läßt sich am einfachsten an Hand des nachfolgenden Inhaltsverzeichnisses überblicken.

Inhaltsverzeichnis des 1. Hauptteils.

§ 1. Definition, Transformations-Eigenschaften und eindeutige Zuordnung der Partikelgruppen zu den Deck- und Symmetriegruppen des Diskontinuums.

Wir führen den Begriff Partikelgruppen durch folgende Definition ein:

Eine Partikelmenge M_1 soll im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G. dann und nur dann eine Partikelgruppe kurz P.G. genannt werden, wenn jede im Diskontinuum mit M_1 strukturell gleichwertige Partikelmenge M_r alle oder keine Partikel mit M_1 gemeinsam hat. (1)

Um die in der Definition (1) geforderte Isoliertheit strukturell gleichwertiger Partikelgruppen im Gitter anschaulich zum Ausdruck zu bringen, werden die Partikelgruppen auch als Inseln bezeichnet.

Beachten wir nun, daß wir alle und nur die im Diskontinuum mit M_1 strukturell gleichwertigen Partikelmengen M_r dadurch aus M_1 ableiten können, daß wir sämtliche Decktransformationen oder geometrisch gesprochen, sämtliche Symmetrie-Elemente des Diskontinuums auf M_1 wirken lassen, so folgt aus der Definition (1) der P.G.:

Jede Decktransformation des Diskontinuum führt eine bestimmt gegebene $P.G._1$ entweder in sich oder in eine $P.G._r$ über, welche mit $P.G._1$ keine Partikel gemeinsam hat. (2)

Wir können also die Gesamtheit der Decktransformationen und damit auch die Gesamtheit der Symmetrie-Elemente eines Diskontinuums bezüglich jeder gegebenen $P.G._1$ scharf in zwei Kategorien einteilen, so zwar, daß in die eine Kategorie alle Decktransformationen des Diskontinuums kommen, welche die $P.G._1$ nur in sich[1]) überführen, und in die andere Kategorie alle übrigen Decktransformationen des Diskontinuums, welche also die $P.G._1$ in eine $P.G._r$ überführen, die mit $P.G._1$ keine Partikel gemeinsam hat.

Die Decktransformationen der ersten Kategorie, welche also das Diskontinuum und die $P.G._1$ in sich selbst überführen, bilden eine Gruppe von Transformationen, da jede Kombination von Decktransformationen dieser Kategorie wieder eine Decktransformation dieser Kategorie ergibt.

Die Gesamtheit der Decktransformationen einer $P.G._1$ bildet somit eine Gruppe, die wir als Deckgruppe der $P.G._1$ bezeichnen wollen; ihre geometrische Deutung führt auf eine Gruppe von Symmetrie-Elementen, welche das Diskontinuum und die $P.G._1$ in sich überführen und Symmetriegruppe der $P.G._1$ genannt werden soll.

---

1) D. h. in eine $P.G._r$, welche mit $P.G._1$ alle Partikeln gemeinsam hat.

Wir können nun Satz (2) auch folgendermaßen formulieren:

Alle Decktransformationen des Diskontinuums, welche zur Deckgruppe von $P.G._1$ gehören, führen die $P.G._1$ nur in sich, und alle übrigen Decktransformationen des Diskontinuums führen die $P.G._1$ in eine $P.G._r$ über, welche mit $P.G._1$ keine Partikel gemeinsam hat. Aus (1) und (2) folgt der Fundamentalsatz für Partikelgruppen: (3)

Die Partikeln je einer Partikelgruppe sind durch keine Decktransformationen des Diskontinuums voneinander zu trennen, oder ausführlicher: (4)

Jede Decktransformation des Diskontinuums, welche eine Partikel einer $P.G._1$ in eine Partikel derselben $P.G._1$ überführt, gehört zur Deckgruppe von $P.G._1$ und führt die ganze $P.G._1$ in sich d. h. jede Partikel der $P.G._1$ in eine Partikel derselben $P.G._1$ über, und jede Decktransformation des Diskontinuums, welche eine Partikel aus $P.G._1$ in eine nicht zu $P.G._1$ gehörige Partikel überführt, muß jede Partikel aus $P.G._1$ in eine nicht zu $P.G._1$ gehörige Partikel und somit die ganze $P.G._1$ in eine $P.G._r$ überführen, welche mit $P.G._1$ keine Partikel gemeinsam hat. (5)

§ 2. Allgemeine Systematik der Partikel- und Symmetriegruppen im Diskontinuum.

Da nach den obigen Überlegungen jeder Partikelgruppe im Diskontinuum eindeutig eine Deck- und Symmetriegruppe des Diskontinuums zugeordnet ist, so erhalten wir eine einfache Systematik der Partikelgruppen, indem wir die möglichen Deck- und Symmetriegruppen eines Diskontinuums systematisch ordnen und dann die zu jeder Deck- und Symmetriegruppe gehörigen Partikelgruppen aufsuchen. Wir unterscheiden zunächst, je nachdem die Deck- oder Symmetriegruppe 0, 1, 2 oder 3 linear voneinander unabhängige Translationen enthält[1]) die Symmetriegruppen des Diskontinuums in

a) Symmetriegruppen Σ_0,
b) Symmetriegruppen Σ_I,
c) Symmetriegruppen Σ_{II},
d) Symmetriegruppen Σ_{III}.

1) Da im Diskontinuum höchstens 3 voneinander linear unabhängige Translationen existieren, so gibt es diese 4 und nur diese 4 Möglichkeiten.

Entsprechend werden Partikel- bzw. Atomgruppen mit der Symmetriegruppe Σ_0, $\Sigma_{\rm I}$, $\Sigma_{\rm II}$, $\Sigma_{\rm III}$ mit P.G.$_{\Sigma_0}$, P.G.$_{\Sigma_{\rm I}}$, P.G.$_{\Sigma_{\rm II}}$, P.G.$_{\Sigma_{\rm III}}$, bzw. mit A.G.$_{\Sigma_0}$, A.G.$_{\Sigma_{\rm I}}$, A.G.$_{\Sigma_{\rm II}}$, A.G.$_{\Sigma_{\rm III}}$ bezeichnet und voneinander unterschieden.

Hiermit ist prinzipiell der Rahmen aufgezeigt, in welchem die allgemeine Systematik der Partikelgruppen durchzuführen ist. Wir wenden uns nun den Atomgruppen zu und wollen zunächst die Bedeutung der 4 Kategorien von Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_0}$, A.-G.$_{\Sigma_{\rm I}}$, A.G.$_{\Sigma_{\rm II}}$, A.G.$_{\Sigma_{\rm III}}$ studieren.

I. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_0}$.

Wir betrachten zunächst alle Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_0}$, also alle diejenigen Atomgruppen, deren Deckgruppe keine Translation enthält.

Es gilt für diese A.G.$_{\Sigma_0}$:

Die Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_0}$ enthält keine Translation. (6)

Es seien nun A_1 und A_2 zwei translatorisch identische Partikeln in A.G.$_{\Sigma_0}$ und t_{12} die Translation, welche A_1 in A_2 überführt, dann muß nach (5) t_{12} zur Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_0}$ gehören; dies ist aber ein Widerspruch zu (6).

Wir erhalten somit den Satz:

Jede Atomgruppe A.G.$_{\Sigma_0}$ kann von translatorisch im Diskontinuum identischen Atomen höchstens je eines enthalten. (7)

Berücksichtigen wir nun, daß es nur endlich viele translatorisch verschiedene Atome im Gitter gibt und daß der Elementarkörper von jedem derselben mindestens eines enthalten muß, so folgt:

Jede A.G.$_{\Sigma_0}$ enthält nur eine endliche Anzahl von Atomen, und ihr materieller Inhalt ist quantitativ immer in dem materiellen Inhalt eines Elementarkörpers enthalten. (7^a)

Wir können uns ein Bild von der Größenordnung[1]) der oberen Grenze der A.G.$_{\Sigma_0}$ machen, indem wir berücksichtigen, daß der materielle Inhalt J_E eines Elementarkörpers gemäß der ersten Mitteilung durch die Gleichung

$$J_E = n.\ (\text{chem. B})\ \text{ist}; \qquad (8)$$

(chem. B) bedeutet hierbei die chemische Bruttoformel der kristallisierenden Substanz und n eine ganze Zahl, die fast nie zwei Zehnerpotenzen übersteigt; dieses J_E stellt also eine obere Grenze für den materiellen Inhalt jeder einzelnen A.G.$_{\Sigma_0}$ dar.

Da somit keine A.G.$_{\Sigma_0}$ das Gewicht eines Elementarkörpers überschreiten kann, so sind die A.G.$_{\Sigma_0}$ stets im Verhältnis zum Kristall verschwindend klein und werden demnach auch als Mikro-Inseln bezeichnet.

1) Eine wesentlich genauere Abschätzung wird auf S. 75 der II. Mitteilung angegeben.

II. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_I}$.

Wir betrachten nun alle Atomgruppen, deren Deckgruppe eine und nur eine Translation enthält.

Es gilt für die A.G.$_{\Sigma_I}$:

Die Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_I}$ enthält eine und nur eine Translation t. (9)

Es sei A_1 ein beliebiges Atom einer A.G.$_{\Sigma_I}$ und $A_2, A_3 \ldots A_K \ldots A_\infty$ die durch Wiederholung von t schrittweise aus A_1 abgeleiteten mit A_1 translatorisch identischen Atome; da t zur Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_I}$ gehört, so ist A_2, welches ja aus A_1 durch t hervorgeht, nach (3) auch ein Atom von A.G.$_{\Sigma_I}$; ist aber A_2 ein Atom von A.G.$_{\Sigma_I}$, so muß auch A_3 ein Atom von A.G.$_{\Sigma_I}$ sein, da ja A.G.$_{\Sigma_I}$ durch t in sich übergehen muß und gleichzeitig A_2 in A_3 übergeht; in gleicher Weise ergibt sich, daß auch $A_4, A_5 \ldots A_K \ldots A_\infty$ zur A.G.$_{\Sigma_I}$ gehören müssen[1].

Somit ergibt sich:

Jede Atomgruppe A.G.$_{\Sigma_I}$ enthält ∞ viele Atome und erstreckt sich in der Translationsrichtung bis ins Unendliche. (10)

Man zeigt leicht, daß für jede in A.G.$_{\Sigma_I}$ enthaltene Mikro-Insel A.G.$_{\Sigma_0}$ dasselbe wie für ein einzelnes Atom gelten muß, daß also jede A.G.$_{\Sigma_I}$ als eine ∞ Kette von Mikro-Inseln A.G.$_{\Sigma_0}$ angesehen werden kann.

Die Inseln A.G.$_{\Sigma_I}$ werden daher auch als Mikro-Inselketten oder kurz **Inselketten** bezeichnet.

III. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_I}$.

Wir betrachten nun alle Atomgruppen, deren Deckgruppe zwei voneinander unabhängige, d. h. nicht parallele Translationen t_1 und t_2 enthält. Es gilt für die A.G.$_{\Sigma_{II}}$:

Die Deckgruppe jeder A.G.$_{\Sigma_{II}}$ enthält zwei und nur zwei voneinander unabhängige Translationen. Ganz analog wie oben ergibt sich hier: (11)

Jede Atomgruppe A.G.$_{\Sigma_{II}}$ enthält ∞^2 Atome und erstreckt sich nach allen Richtungen, welche // der durch die beiden Translationen t_1 und t_2 bestimmten Ebene liegen, ins Unendliche[2]. (12)

---

1) Man kann dies auch daran erkennen, daß anderenfalls eine mit der betrachteten A.G.$_{\Sigma_I}$ strukturell gleichwertige Atomgruppe A.G.$_{\Sigma_I}$ mit A.G.$_{\Sigma_I}$ mindestens eine Partikel gemeinsam hätte im Widerspruch zur Definition (1).

2) Beweis: Man erkennt zunächst, wie oben, daß die A.G.$_{\Sigma_{II}}$ sich nach den beiden Translationsrichtungen hin erstrecken muß, da aber die Kombination zu Decktransformationen stets wieder eine Decktransformation der A.G.$_{\Sigma_{II}}$ sein muß, so er-

Analog wie oben haben wir die A.G.$_{\Sigma_{II}}$ als ein ∞ Netz von Mikro-Inseln anzusehen und bezeichnen daher die A.G.$_{\Sigma_{II}}$ auch als Mikro-Inselnetze oder kurz Inselnetze.

IV. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_{III}}$.

Wir betrachten schließlich die Atomgruppen, deren Deckgruppe drei voneinander unabhängige, d. h. nicht konplanare Translationen enthält. Es gilt für die A.G.$_{\Sigma_{III}}$:

Die Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_{III}}$ enthält drei und nur drei voneinander unabhängige Translationen t_1, t_2, t_3. (13)

Analog wie oben gilt hier:

Jede A.G.$_{\Sigma_{III}}$ enthält ∞^3 Atome und erstreckt sich nach allen Raumrichtungen bis ins Unendliche. (14)

Analog wie oben haben wir die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_{III}}$ als ∞ Raumgitter von Mikro-Inseln anzusehen und bezeichnen daher die A.G.$_{\Sigma_{III}}$ auch als Mikro-Inselraumgitter oder kurz Inselraumgitter.

Zusammenfassend ergibt sich also:

Entsprechend den vier Kategorien von Deck- und Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III} werden die Atomgruppen in vier Kategorien eingeteilt, so zwar daß (15)

die erste ∞^0 also endlich viele Atome,
die zweite ∞^1 Atome,
die dritte ∞^2 Atome,
die vierte ∞^3 Atome enthält.

Die allgemeine Systematik der Partikelgruppen, welche durch die vier Hauptkategorien von Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} gekennzeichnet ist, führt für die im Diskontinuum möglichen Atomgruppen zu vier Haupttypen von Atomgruppen, welche scharf und ohne Übergang voneinander unterscheidbar sind[1]. (16)

---

halten wir aus den Translationen t_1 und t_2 sofort alle Decktranslationen in der Form der Vektorsumme:

$$t_{hk} = ht_1 + kt_2, \text{ wobei } h \text{ und } k \text{ ganze Zahlen sind.}$$

Alle diese Translationen t_{hk} liegen nun // zu der Ebene durch t_1 und t_2 und geben die Richtungen an, nach welchen sich A.G.$_{\Sigma_{II}}$ ins Unendliche erstrecken muß.

1) Vorwegnehmend sei bemerkt, daß der Sinn dieser allgemeinen Systematik darin liegt, daß die endlichen Atomgruppen, also die A.G.$_{\Sigma_0}$, in einfacher Beziehung zu den chemischen Molekülen und Radikalen der kristallisierenden Substanz stehen und somit die mathematische Grundlage für das Studium des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau bilden.

Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_I}$, A.G.$_{\Sigma_{II}}$ und A.G.$_{\Sigma_{III}}$ hingegen gewinnen eine physikalische Bedeutung im Zusammenhang mit dem Kristallhabitus und den Kohäsions-

§ 3. Spezielle Systematik der Partikel- und Symmetriegruppen.

Die allgemeine Systematik der Partikelgruppen entspricht vier Hauptkategorien von Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III}. Jede dieser Symmetriegruppen kann nun weiter differenziert werden und da jede derselben nur eine endliche Anzahl voneinander verschiedenen Symmetriegruppen enthält, so kann man zu einer endlichen und erschöpfenden Systematik aller im Diskontinuum möglichen Symmetriegruppen kommen.

Diese Systematik bildet dann den Rahmen, in welchem die spezielle Systematik aller im Diskontinuum möglichen Partikelgruppen durchzuführen ist.

Wir beschränken uns in dieser Mitteilung darauf die vollständige Systematik für die Σ_0 abzuleiten und die Einordnung aller Partikel- bzw. Atomgruppen $P.G._{\Sigma_0}$ und $A.G._{\Sigma_0}$ in diese Systematik durchzuführen.

Das Vorgehen bei den Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} und den ihnen entsprechenden $P.G._{\Sigma_I}$, $P.G._{\Sigma_{II}}$, $P.G._{\Sigma_{III}}$ bzw. $A.G._{\Sigma_I}$, $A.G._{\Sigma_{II}}$ und $A.G._{\Sigma_{III}}$ ist ganz analog, doch soll hier nur andeutungsweise[1]) darauf eingegangen werden.

Beachten wir nun, daß gemäß (15) die $A.G._{\Sigma_0}$ endlich und alle übrigen $A.G._{\Sigma_\varrho}$ (für $\varrho = I, II, III$) unendlich sein müssen, so können wir auch die Beschränkung dieser Mitteilung so formulieren, daß hier alle und nur die endlichen Atomgruppen, also die Mikro-Inseln und die mit ihnen zusammenhängenden Partikel- und Symmetriegruppen diskutiert werden.

§ 4. Die endlichen Partikelgruppen $P.G._{\Sigma_0}$ und ihre vollständige Systematik.

A. Definition der endlichen Partikelgruppen $P.G._{\Sigma_0}$.

Gemäß (1) haben wir für die Partikelgruppen $P.G._{\Sigma_0}$ von folgender Definition auszugehen:

---

kräften des Kristalls, wobei die $A.G._{\Sigma_I}$ für die Kristallkanten, die $A.G._{\Sigma_{II}}$ für die Kristallflächen maßgebend sind. Durch diese Atomgruppen werden dann auch die Eigenfrequenzen des Gitters (z. B. die Reststrahlfrequenzen und die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen) wesentlich mitbestimmt.

1) Ihre Ableitung geschieht am einfachsten nach folgendem Gesichtspunkt. Alle Gruppen von Decktransformationen und somit alle Symmetriegruppen Σ_{III}, welche drei voneinander unabhängigen Translationen enthalten sind von A. Schoenflies in strenger Form abgeleitet worden; es sind dies die 230 Raumsysteme; diese und nur diese können ein räumliches Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringen. Sucht man nun in jedem dieser 230 Raumsysteme alle Symmetriegruppen, welche eine unendliche Ebene, eine unendliche Gerade und schließlich einen Punkt in sich überführen können, so erhält man alle im Diskontinuum möglichen Σ_{II}, Σ_I und Σ_0.

Eine Partikelmenge M_1 soll im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G. dann und nur dann eine endliche Partikelgruppe kurz P.G.$_{\Sigma_0}$ genannt werden, wenn jede mit ihr strukturell gleichwertige Partikelmenge M_v alle oder keine Partikel mit M_1 gemeinsam hat und wenn außerdem die Deckgruppe von M_1 keine Translation enthält. (17)

Als Symmetriegruppen Σ_0 der P.G.$_{\Sigma_0}$ sind im Diskontinuum einer bestimmten Raumgruppe R.G. alle und nur diejenigen Symmetriegruppen zulässig, welche keine Translation enthalten.

Wir haben uns also die Aufgabe zu stellen alle im Diskontinuum einer bestimmten Raumgruppe R.G. zulässigen Σ_0 systematisch zu ordnen und sodann die zugehörigen Partikel und Atomgruppen im Gitter zu ermitteln.

Da wir nachfolgend nur noch von den Symmetriegruppen Σ_0 (ohne Translation) zu sprechen haben, welche als Symmetriegruppen der P.G.$_{\Sigma_0}$ bzw. A.G.$_{\Sigma_0}$ zulässig sind, so wollen wir der Einfachheit halber überall den Index 0 weglassen[1]); es bedeutet also Σ zunächst nur eine Symmetriegruppe ohne Translation.

B. Die vollständige Systematik der Symmetriegruppen Σ.

Wie bereits in der ersten Mitteilung erwähnt, sind als Symmetriegruppen Σ nur die 32 Symmetriegruppen ohne Translation, vgl. Tabelle 1 der ersten Mitteilung, zulässig. Ihre systematische Ordnung vollziehen wir nach demselben Gesichtspunkt, wie bei den Punkt-Symmetriegruppen S, indem wir nach allen Symmetriegruppen Σ_k fragen, welche in einer gegebenen Symmetriegruppe Σ enthalten sind.

Der Unterschied der neuen Systematik dieser 32 Symmetriegruppen Σ gegenüber der in der ersten Mitteilung gegebenen Systematik der Punkt-Symmetriegruppen S beruht lediglich darin, daß dort nur solche Symmetriegruppen S betrachtet werden mußten, deren Symmetriegebiete im Diskontinuum nicht identisch zusammenfallen; es brauchte z. B. die in einer sechszähligen Drehachse enthaltene zwei- und dreizählige Drehachse nicht berücksichtigt werden, da in der Symmetriegruppe einer Punktlage des Diskontinuums nur die sechszählige Drehachse in Gänze oder überhaupt nicht enthalten sein kann.

Wollen wir aber eine vollständige Systematik der Symmetriegruppen Σ, welche das Diskontinuum einer bestimmten Raumgruppe R.G. mit sich zur Deckung bringen, ableiten — und diese brauchen wir zunächst zur

---

1) Eine Verwechslung mit den anderen Symmetriegruppen ist auch für spätere Mitteilungen nicht zu befürchten, da die anderen Symmetriegruppen stets als Σ_{I} bzw. Σ_{II} bzw. Σ_{III} gekennzeichnet werden.

Lösung der eingangs gestellten Aufgabe —, so müssen wir auch Symmetriegruppen Σ des Diskontinuums berücksichtigen, deren Symmetriegebiete identisch zusammenfallen, also auch solche, welche nicht Symmetriegruppen S einer Punktlage im Diskontinuum sein können.

Zur besseren Übersicht bezeichnen wir diejenigen Symmetriegruppen Σ eines Diskontinuums der Raumgruppe R.G., welche nicht gleichzeitig Punkt-Symmetriegruppen S in dieser R.G. sein können, mit gothischen Buchstaben, also mit $\mathfrak{S}$, hingegen diejenigen Symmetriegruppen der R.G., welche Punkt-Symmetriegruppen der R.G. sind in Übereinstimmung mit der ersten Mitteilung mit S.

Es sei:

$\mathfrak{S}$ eine Symmetriegruppe, welche das Diskontinuum der Raumgruppe R.G. in sich überführt, aber nicht als Punkt-Symmetriegruppe in der Raumgruppe R.G. vorkommt,

$\mathfrak{s}$ ihr Symmetriegebiet, d. h. der Schnitt aller ihrer Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$,

Q die allgemeine Punktlage in $\mathfrak{s}$,

S die Punkt-Symmetriegruppe von Q in der Raumgruppe R.G.,

σ das Symmetriegebiet von S.

Die Punkt-Symmetriegruppe S muß definitionsgemäß alle Decktransformationen enthalten, welche das Diskontinuum und Q mit sich zur Deckung bringen; Q liegt nun gemäß der Konstruktion im Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$, wird also durch alle Decktransformationen von $\mathfrak{S}$ nur in sich übergeführt; hieraus folgt:

Jede Symmetriegruppe $\mathfrak{S}$, welche das Diskontinuum einer Raumgruppe R.G. mit sich zur Deckung bringt aber nicht Punkt-Symmetriegruppe im Diskontinuum der Raumgruppe R.G. ist, muß in der Punkt-Symmetriegruppe S der allgemeinen Punktlage Q im Symmetriegebiet $\mathfrak{s}$ von $\mathfrak{S}$ enthalten sein. (18)

Wir erhalten also die gesuchte allgemeine Systematik der Symmetriegruppen Σ, indem wir von der speziell für Punkt-Symmetriegruppen S und S_k gültigen (vgl. Tabelle 2 und 3) ausgehen, also zu jeder Symmetriegruppe $\Sigma = S$ zunächst alle S_k aufsuchen und jede dieser Punkt-Symmetriegruppen S_k noch in solche Symmetriegruppen $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ aufspalten, welche in S_k enthalten sind.

Ordnet man nun noch die in einer gegebenen Symmetriegruppe S enthaltenen Σ_k nach ihrem Freiheitsgrad f_{Σ_k} und dem Quotienten

$$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)} = \frac{m_{c_1}^{(\Sigma)}}{m_{c_1}^{(\Sigma_k)}},$$

so ergibt sich die nachstehende Tabelle 5.

Tabelle 5.

Die Symmetriegruppen Σ und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

A: Die Symmetriegruppen Σ ohne Freiheitsgrad ($f_\Sigma = 0$) und ihre Symmetrie-Untergruppen.

Σ	$m^{(\Sigma)}_{\Sigma_k}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_i	1	C_i			
	2				C_1
C_{2h}	1	C_{2h}			
	2	C_i	C_2	C_S	
	3				
	4				C_1
V	1	V			
	2		C_2 C_2 C_2		
	3				
	4				C_1
V_h	1	V_h			
	2	V C_{2h} C_{2h} C_{2h}	C_{2v} C_{2v} C_{2v}		
	3				
	4	C_i	C_2 C_2 C_2	C_S C_S C_S	
	6				
	8				C_1
C_{3i}	1	C_{3i}			
	2		C_3		
	3	C_i			
	4				
	6				C_1
D_3	1	D_3			
	2		C_3		
	3		C_2		
	4				
	6				C_1
D_{3d}	1	D_{3d}			
	2	C_{3i} D_3	C_{3v}		
	3	C_{2h}			
	4		C_3		
	6	C_i	C_2	C_S	
	8				
	12				C_1

Tabelle 5 (Fortsetzung)[1]).

Σ	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach				
	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	f_{Σ_k}			
		0	1	2	3
C_{3h}	1	C_{3h}			
	2		C_3		
	3			C_s	
	4				
	6				C_1
D_{3h}	1	D_{3h}			
	2	C_{3h} D_3	C_{3v}		
	3		C_{2v}		
	4		C_3		
	6		C_2	C_s C_s	
	8				
	12				C_1
C_{6h}	1	C_{6h}			
	2	C_{3i} C_{3h}	C_6		
	3	C_{2h}			
	4		C_3		
	6	C_i	C_2	C_s	
	8				
	12				C_1
D_6	1	D_6			
	2	D_3	C_6		
	3	V			
	4		C_3		
	6		C_2 C_2 C_2		
	8				
	12				C_1
D_{6h}	1	D_{6h}			
	2	D_6 C_{6h} D_{3h} D_{3h} D_{3d} D_{3d}	C_{6v}		
	3	V_h			
	4	C_{3h} D_3 D_3 C_{3i}	C_6 C_{3v} C_{3v}		
	6	V C_{2h} C_{2h} C_{2h}	C_{2v} C_{2v} C_{2v}		
	8		C_3		
	12		C_2 C_2 C_2	C_s C_s C_s	
	16				
	24				C_1

1) Aus Raummangel mußten in D_{6h} einige Symbole der Symmetriegruppen quer gestellt werden.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Σ	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_{4h}	1	C_{4h}			
	2	C_{2h}	C_4		
	3				
	4	C_i	C_2	C_S	
	6				
	8				C_1
D_4	1	D_4			
	2	V V	C_4		
	3				
	4		C_2 C_2 C_2		
	6				
	8				C_1
D_{4h}	1	D_{4h}			
	2	D_4 V_d V_d C_{4h} V_h V_h	C_{4v}		
	3				
	4	S_4 V V C_{2h} C_{2h} C_{2h}	C_4 C_{2v} C_{2v} C_{2v} C_{2v}		
	6				
	8	C_i	C_2 C_2 C_2	C_S C_S C_S	
	12				
	16				C_1
S_4	1	S_4			
	2		C_2		
	3				
	4				C_1
V_d	1	V_d			
	2	S_4 V	C_{2v}		
	3				
	4		C_2 C_2	C_S	
	6				
	8				C_1
T	1	T			
	2				
	3	V			
	4		C_2		
	6		C_2		
	8				
	12				C_1

Tabelle 5 (Fortsetzung)[1].

Σ	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
T_h	1	T_h			
	2	T			
	3	V_h			
	4	C_{3i}			
	6	V, C_{2h}	C_{2v}		
	8		C_s		
	12	C_i	C_2	C_s	
	16				
	24				C_1
T_d	1	T_d			
	2	T			
	3	V_d			
	4		C_{3v}		
	6	S_4, V	C_{2v}		
	8		C_3		
	12		C_2	C_s	
	16				
	24				C_1
O	1	O			
	2	T			
	3	D_4			
	4	D_3			
	6	V, V	C_4		
	8		C_3		
	12		C_2, C_2		
	16				
	24				C_1
O_h	1	O_h			
	2	O, T_d, T_h			
	3	D_{4h}			
	4	T, D_{3d}			
	6	D_4, V_d, C_{4h}, V_h, V_h	C_{4v}		
	8	D_3, C_{3i}	C_{3v}		
	12	S_4, V, V, C_{2h}, C_{2h}	C_4, C_{2v}, C_{2v}, C_{2v}		
	16		C_3		
	24	C_i	C_2, C_2	C_s, C_s	
	48				C_1

1) Aus Raummangel mußten in O_h die Symbole der Symmetriegruppen quer gestellt werden.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

B. Die Symmetriegruppen Σ mit einem Freiheitsgrad ($f_\Sigma = 1$) und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

Σ	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_2	1		C_2		
	2				C_1
C_{2v}	1		C_{2v}		
	2		C_2	C_s C_s	
	3				
	4				C_1
C_3	1		C_3		
	2				
	3				C_1
C_{3v}	1		C_{3v}		
	2		C_3		
	3			C_s	
	4				
	6				C_1
C_4	1		C_4		
	2		C_2		
	3				
	4				C_1
C_{4v}	1		C_{4v}		
	2		C_4 C_{2v} C_{2v}		
	3				
	4		C_2	C_s C_s	
	6				
	8				C_1
C_6	1		C_6		
	2		C_3		
	3		C_2		
	4				
	6				C_1

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Σ	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_{6v}	1		$\boldsymbol{C_{6v}}$		
	2		C_6 C_{3v} C_3,		
	3		C_{2v}		
	4		C_3		
	6		C_2	$\boldsymbol{C_s}$ $\boldsymbol{C_s}$	
	8				
	12				$\boldsymbol{C_1}$

Tabelle 5 (Fortsetzung).

C. Die Symmetriegruppen Σ mit zwei Freiheitsgraden ($f_\Sigma = 2$) und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

Σ	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_s	1			$\boldsymbol{C_s}$	
	2				$\boldsymbol{C_1}$

Tabelle 5 (Fortsetzung).

D. Die Symmetriegruppen Σ mit drei Freiheitsgraden ($f_\Sigma = 3$) und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

Σ	$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_1	1				$\boldsymbol{C_1}$

In der ersten Spalte sind als Punkt-Symmetriegruppen S alle 32 im Diskontinuum zulässigen Symmetriegruppen aufgeführt, in der zweiten Spalte sind alle Σ_k, also alle S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$, welche in der angegebenen Punkt-Symmetriegruppe $\Sigma = S$ enthalten d. h. Symmetrie-Untergruppen von Σ sind, nach Freiheitsgrad f_{Σ_k} und Zähligkeit m_{Σ_k} geordnet.

Die bei der Punkt-Symmetriegruppe $\Sigma = S$ als Punkt-Symmetriegruppen zulässigen S_k sind durch fetten Druck hervorgehoben, alle

Symmetriegruppen $\mathfrak{S}_{\varrho}^{(k)}$ sind mit dem zugehörigen S_k durch Pfeile verbunden. Der besseren Übersicht wegen sind strukturell verschiedene Symmetriegruppen derselben Symmetriebedingung stets getrennt angegeben[1]).

Beachten wir nun, daß das Symmetriegebiet σ_1 einer Symmetriegruppe Σ_1, welche in Σ enthalten ist, das Symmetriegebiet σ von Σ enthält[2]), so folgt:

> Der Radiusvektor $\mathfrak{r}$, welcher die allgemeine Punktlage P_{Σ_1} in σ_1 mit der allgemeinen Punktlage P_Σ in σ verbindet, muß ganz im Symmetriegebiet von σ_1 liegen. (19)

Wir erhalten somit aus der für die S und S_k gültigen Tabelle 2 der ersten Mitteilung die allgemein für Σ und Σ_1 gültige Tabelle 6, indem wir einfach S und S_k durch Σ und Σ_k ersetzen.

Bezeichnet man somit analog wie in der ersten Mitteilung

die Koordinaten von P_{Σ_1} mit $x_{\Sigma_1}\ y_{\Sigma_1}\ z_{\Sigma_1}$,

die Koordinaten von P_Σ mit $x_\Sigma\ y_\Sigma\ z_\Sigma$,

ferner das Symmetriegebiet σ_1 von Σ_1, je nachdem es eine Gerade bzw. Ebene ist, mit G_1 bzw. E_1,

die Indizes von G_1 mit $U_1\ V_1\ W_1$

und schließlich

die Indizes von E_1 mit $H_1\ K_1\ L_1$,

so gilt

Tabelle 6.

	f_{Σ_1}	Beziehungen zwischen den Koordinaten von P_Σ und P_{Σ_1}
Freiheitsgrad von Σ_1	0	$x_\Sigma - x_{\Sigma_1} = 0$ $y_\Sigma - y_{\Sigma_1} = 0$ $z_\Sigma - z_{\Sigma_1} = 0$
	1	$(x_\Sigma - x_{\Sigma_1}) : (y_\Sigma - y_{\Sigma_1}) : (z_\Sigma - z_{\Sigma_1}) = U_1 : V_1 : W_1$
	2	$H_1(x_\Sigma - x_{\Sigma_1}) + K_1(y_\Sigma - y_{\Sigma_1}) + L_1(z_\Sigma - z_{\Sigma_1}) = 0$
	3	—

Durch die Tabelle 5 und 6 ist die vollständige Systematik der Symmetriegruppen Σ gegeben, und wir haben somit gemäß den Überlegungen von § 3 den Rahmen gegeben, in welchem die Systematik aller Partikelgruppen $\mathrm{P.G.}_\Sigma$ durchzuführen ist.

Wir gehen nunmehr zur Systematik der Partikelgruppen $\mathrm{P.G.}_\Sigma$ über.

---

1) Vgl. Anhang Anmerkung 1.

2) Der Beweis hierfür ergibt sich ganz analog wie bei den Punkt-Symmetriegruppen [vgl. 1. Mitteilung (11)].

C. Systematik der Partikelgruppen P.G.$_\Sigma$.

Entsprechend der abgeleiteten Systematik der Symmetriegruppen Σ haben wir also im Diskontinuum jeder Raumgruppe R.G. bei den endlichen Partikelgruppen zunächst zwei Kategorien zu unterscheiden, je nachdem die Symmetriegruppe der Partikelgruppe in der betreffenden Raumgruppe R.G. auch eine Symmetriegruppe einer Punktlage ist oder nicht; diese Einteilung läßt sich streng und ohne Übergänge für alle Partikelgruppen durchführen, da ja die als Symmetriegruppen einer Punktlage zulässigen Symmetriegruppen in jeder Raumgruppe eindeutig gegeben sind[1]).

Wir haben also die Systematik der P.G.$_\Sigma$ so durchzuführen, daß wir bei den P.G.$_\Sigma$ unterscheiden zunächst zwischen

1. den P.G.$_S$ und
2. den P.G.$_\mathfrak{S}$,

sodann die feinere Systematik sowohl der P.G.$_S$ als auch der P.G.$_\mathfrak{S}$ entwickeln.

Es läßt sich nun aber zeigen, daß in gleicher Weise wie die $\mathfrak{S}$ immer den S, so auch die P.G.$_\mathfrak{S}$ in den P.G.$_S$ enthalten sein müssen, die beiden Kategorien 1. und 2. sind als vom systematischen Standpunkt aus nicht gleichwertig, sondern 2. wird zu einer Unterabteilung von 1.

Wir diskutieren somit zunächst a) die P.G.$_\mathfrak{S}$, wobei wir den Beweis für die obige Behauptung, daß jede P.G.$_\mathfrak{S}$ in einer P.G.$_S$ enthalten sein muß, erbringen, leiten sodann die vollständige Systematik für die P.G.$_S$ ab und ordnen schließlich die P.G.$_\mathfrak{S}$ in die Systematik der P.G.$_S$ ein.

a) Die Partikelgruppen P.G.$_\mathfrak{S}$, deren Symmetriegruppe $\mathfrak{S}$ keine Punkt-Symmetriegruppe im Diskontinuum der Raumgruppe R.G. ist.

Es sei in der Raumgruppe R.G.

P.G.$_\mathfrak{S}^{(1)}$ eine Partikelgruppe,

$\mathfrak{S}$ ihre Symmetriegruppe, welche nicht Punkt-Symmetriegruppe in der R.G. ist,

$\mathfrak{s}$ das Symmetriegebiet von $\mathfrak{S}$, also der Schnitt aller Punktsymmetrie-Elemente von $\mathfrak{S}$,

$P_\mathfrak{S}$ die allgemeine Punktlage in $\mathfrak{s}$,

S die Punkt-Symmetriegruppe von $P_\mathfrak{S}$ in R.G.,

σ das Symmetriegebiet von S und (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots v_1$) die aus P.G.$^{(1)}$ durch Wirkung von S abgeleiteten mit P.G. strukturell gleichwertigen Partikelgruppen.

---

1) Vgl. hierzu P. Niggli l. c. p. 403 ff. und insbesondere R. Wyckoff l. c.

Da $\mathfrak{S}$ keine Punkt-Symmetriegruppe in R.G. sein soll, so gilt:

$$\mathfrak{S} \neq S \tag{19}$$

und da ferner $P_{\mathfrak{S}}$ im Schnitt aller Punktsymmetrie-Elemente von $\mathfrak{S}$ liegt, so wird $P_{\mathfrak{S}}$ durch $\mathfrak{S}$ nur in sich übergeführt und $\mathfrak{S}$ muß daher in der Punkt-Symmetriegruppe S von P_S enthalten sein, es gilt somit:

$$S \text{ enthält } \mathfrak{S}. \tag{20}$$

Lassen wir nun auf P.G.$_{\mathfrak{S}}$ die Punkt-Symmetriegruppe S wirken, so wird P.G.$_{\mathfrak{S}}$ wegen $S \neq \mathfrak{S}$ mit mindestens einer, allgemein mit v_1 mit ihr strukturell gleichwertigen Partikelgruppe zur Deckung gebracht. Bezeichnet man die voneinander verschiedenen Partikelgruppen, welche aus P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ durch Wirkung von S entstehen, der Reihe nach mit P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots v_1$), so gilt:

$$v_1 = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(\mathfrak{S})}} = m_{\mathfrak{S}}^{(S)}, \tag{21}$$

wobei $m_{c_1}^{(S)}$ bzw. $m_{c_1}^{(\mathfrak{S})}$ die Anzahl der unsymmetrischen Partikeln bezeichnet, welche zum Aufbau der Punkt-Symmetriegruppe S bzw. $\mathfrak{S}$ erforderlich sind (vgl. Tabelle 1 der ersten Mitteilung).

Ferner gilt der Satz:

(22) In jeder Raumgruppe bildet die Gesamtheit der in den $m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$ strukturell gleichwertigen P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$) enthaltenen Partikeln eine Partikelgruppe P.G.$_S$, deren Symmetriegruppe S mit der Punkt-Symmetriegruppe S der Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ in $\mathfrak{Z}$ identisch ist[1]).

Hieraus folgt:

(23) Zu jeder Partikelgruppe P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G. gibt es eine Partikelgruppe P.G.$_S$, welche P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ und noch weitere $(m_{\mathfrak{S}}^{(S)} - 1)$ mit P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ strukturell gleichwertige P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ enthält; man gelangt zu P.G.$_S$, indem man in der Raumgruppe R.G. die Symmetriegruppe S der allgemeinen Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ (im Schnitt aller Punktsymmetrie-Elemente von $\mathfrak{S}$) bestimmt und auf P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ wirken läßt; die $m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$ hierbei entstandenen voneinander verschiedenen P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$) bilden die P.G.$_S$.

1) Der Beweis kann folgendermaßen gegeben werden. Bezeichnet M_1 die Gesamtheit der Partikeln in P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$), so folgt aus der Konstruktion von M_1, daß einerseits jede Decktransformation D_S von S die Menge M_1

Somit ist erwiesen:

Jede Partikelgruppe P.G.$_{\mathfrak{S}}$ ist stets in einer Partikelgruppe P.G.$_S$ enthalten, gehört also zur Feinstruktur einer P.G.$_S$. Vom systematischen Standpunkt aus können wir somit bei der Gesamtheit der P.G.$_\Sigma$ von den P.G.$_{\mathfrak{S}}$ zunächst absehen, und nur die P.G.$_S$ bestimmen und erst dann die in den einzelnen P.G.$_S$ enthaltenen P.G.$_{\mathfrak{S}}$ diskutieren. (24)

b) Die Partikelgruppen P.G.$_S$, deren Symmetriegruppe S eine Punkt-Symmetriegruppe im Diskontinuum der Raumgruppe R.G. ist.

Es sei

P.G.$_S$ eine Partikelgruppe in der Raumgruppe R.G.,
S ihre Symmetriegruppe,
σ das Symmetriegebiet von S,
P_S die allgemeine Punktlage in σ.

Lassen wir einerseits auf P_S, andererseits auf P.G.$_S$ eine beliebige Decktransformation D des Diskontinuums R.G. wirken, so wird durch jedes D, welches zu S gehört, sowohl P_S als auch P.G.$_S$ in sich übergeführt, und durch jedes D, welches nicht zu S gehört, sowohl P_S als auch P.G.$_S$ in P'_S und P.G.$'_S$ derart übergeführt, daß die gestrichenen mit den ungestrichenen Größen keine Partikel gemeinsam haben; bezeichnen wir nun P_S als den Deckpunkt der P.G.$_S$, so folgt:

Jede P.G.$_S$ wird im Diskontinuum in derselben Weise vervielfältigt wie ihr Deckpunkt P_S; ihre Zähligkeit im Elementarkörper ist mit derjenigen von P_S identisch, also gleich n_S. (25)

Berücksichtigen wir noch den Fundamentalsatz (4), so folgt:

Jede P.G.$_S$ verhält sich allen Decktransformationen des Diskontinuums gegenüber wie ihr Deckpunkt P_S, also wie ein einziger Punkt mit der Punkt-Symmetriegruppe S. (25[a])

Mit Hilfe von (25) läßt sich nun die unter (8) angegebene obere Grenze für den materiellen Inhalt jeder A.G.$_{\Sigma_0}$ wesentlich verschärfen.

Aus (25) folgt zunächst, daß jedes Kristallgitter der Raumgruppe R.G. pro Elementarkörper von jeder A.G.$_S$ mindestens $n^{(\min)}_{\text{R.G.}}$ strukturell gleich-

---

nur in sich überführt, da jede P.G.$^{(v)}_{\mathfrak{S}}$ durch D_S nur in sich oder in eine andere P.G.$^{(v)}_{\mathfrak{S}}$ von M_1 übergeht, und daß andererseits jede nicht zu S gehörige Decktransformation D_S der R.G. die M_1 in eine M'_1 überführt, welche mit M_1 keine Partikel gemeinsam hat, da jede P.G.$^{(v)}_{\mathfrak{S}}$ in eine nicht zu M_1 gehörige P.G.$'_1$ überführt, welche wegen (5) und (20) mit P.G.$^{(v)}_{\mathfrak{S}}$ keine Partikel gemeinsam haben kann.

wertige A.G.$_S$ enthalten muß, wenn $n_{\text{R.G.}}^{(\min)}$ die kleinste in der Raumgruppe R.G. zulässige Zähligkeit ist; bezeichnet also $|\text{A.G.}_S|$ den materiellen Inhalt von A.G.$_S$ und berücksichtigt man, daß nach (1) strukturell gleichwertige Atomgruppen kein Atom gemeinsam haben, so folgt aus (25) und (8)

$$|\text{A.G.}_S| \leq \frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}} \cdot (\text{chem. B.}). \tag{26}$$

Da nun ferner jede P.G.$_{\mathfrak{S}}$ nach (24) in einer P.G.$_S$ enthalten sein muß, so gilt (26) a fortiori auch für alle P.G.$_{\mathfrak{S}}$ und somit für alle P.G.$_{\Sigma_0}$.

Wir erhalten demnach die allgemein gültige Beziehung:

$$|\text{A.G.}_{\Sigma_0}| \leq \frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}} \cdot (\text{chem. B.}). \tag{26a}$$

Ein Blick auf die drei Tabellen I, II, III der ersten Mitteilung zeigt die Schärfe der hier abgeleiteten oberen Grenze, indem für die meisten untersuchten Substanzen $\frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}} = 1$ d. h. die chemische Bruttoformel gleichzeitig die obere Grenze für den materiellen Inhalt jeder im Kristall möglichen endlichen Atomgruppe ist.

α) Die Systematik der P.G.$_S$.

Wir stellen uns die Aufgabe in den Rahmen der Punkt-Symmetriegruppen S die Partikelgruppen P.G.$_S$ einzuordnen d. h. die zu jeder S zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$ in allgemeiner Form zu bestimmen. Es geschieht dies in der Form, daß zu jeder Punkt-Symmetriegruppe S eine Matrixpartikelgruppe {P.G.$_S$} abgeleitet wird, aus welcher alle P.G.$_S$ leicht abgelesen werden können.

Die Ableitung dieser Matrixgruppen wird in vier Schritten durchgeführt.

Der erste Schritt besteht darin, daß die strukturell gleichwertigen Partikeln jeder P.G.$_S$ je zu einer Teilmenge zusammengefaßt werden. Von diesen Teilmengen läßt sich zeigen[1]), daß sie selbst Partikelgruppen mit derselben Punkt-Symmetriegruppe S sein müssen, und da jede derselben nur aus gleichartigen Partikeln besteht, so werden sie als homogene Partikelgruppen kurz p.g.$_S$ bezeichnet, so daß jede P.G.$_S$ in der Form

$$\text{P.G.}_S = \sum \text{p.g.}_S \tag{28}$$

dargestellt werden kann, wobei zunächst noch offen bleibt, über welche p.g.$_S$ zu summieren ist.

1) Beweis vgl. Anhang Anmerkung 2.

Der zweite Schritt berücksichtigt die Struktur der homogenen Partikelgruppe p.g.$_S$.

Es wird dabei gezeigt, daß jede p.g.$_S$ aus allen und nur den Partikeln $P_{S_k}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{S_k}^{(S)}$) besteht, welche aus einer beliebigen derselben $P_{S_k}^{(1)}$ mit der Punkt-Symmetriegruppe S_k durch Wirkung der Punkt-Symmetriegruppe S entstehen[1]; dabei muß die Punkt-Symmetriegruppe S_k der Partikel $P_{S_k}^{(1)}$ in der Punkt-Symmetriegruppe S enthalten sein[2].

Berücksichtigt man noch, daß die Anzahl $m_{S_k}^{(S)}$ der Partikeln $P_{S_k}^{(v)}$ in P.G.$_S$ durch die Gleichung

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{30}$$

gegeben ist[3], wobei $m_{c_1}^{(S)}$ bzw. $m_{c_1}^{(S_k)}$ die Anzahl der unsymmetrischen Partikeln bezeichnet, welche zum Aufbau der Punkt-Symmetriegruppe S bzw. S_k notwendig sind, so läßt sich jede p.g.$_S$ in der Form

$$\text{p.g.}_S = \sum_{v=1}^{v = m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k}^{(v)} \tag{31}$$

schreiben, wobei als Nebenbedingung bei (31)

$$S \text{ enthält } S_k \tag{31a}$$

gilt. Durch diesen zweiten Schritt ergibt sich also für P.G.$_S$ aus (28) die Gleichung

$$\text{P.G.}_S = \sum \sum_{v=1}^{v = m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k}^{(v)}, \tag{32}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{32a}$$

enthalten sein muß und

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{32b}$$

ist.

Handelt es sich um rein quantitative Beziehungen, so können wir von dem Lagenunterschied der $P_{S_k}^{(v)}$ absehen, also

---

1) Beweis vgl. Anhang Anmerkung 2.

2) Beweis vgl. Anhang Anmerkung 3.

3) Beweis vgl. Anhang Anmerkung 4.

$$P_{S_k}^{(1)} = P_{S_k}^{(2)} = \ldots P_{S_k}^{(v)} = P_{S_k}$$

setzen, aus (32) wird dann

$$|\,\mathrm{P.G.}_S\,| = \sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k}, \tag{33}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{33a}$$

enthalten,

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{33b}$$

ist und $|\mathrm{P.G.}_S|$ den materiellen Inhalt der $\mathrm{P.G.}_S$ bezeichnet. Auch in (32) und (33) bleibt es noch unbestimmt, über welche homogene Partikelgruppen zu summieren ist.

Der dritte Schritt legt für die noch unbestimmt gebliebene erste Summation eine Einschränkung fest.

Es wird gezeigt, daß die erste Summation über alle und nur die strukturell ungleichwertigen Partikeln erstreckt werden darf, deren Symmetriegruppe S_k in S enthalten ist; eine Schwierigkeit entsteht nun zunächst dadurch, daß auch Partikeln mit derselben Symmetriegruppe S_k strukturell ungleichwertig sind, wenn sie in strukturell verschiedenen Punktlagen im Symmetriegebiet σ_k von S_k liegen; man behebt diese Schwierigkeit indem man noch einen unteren Index l dem Symbol $P_{S_k}^{(v)}$ hinzufügt, welcher gestattet, die strukturell ungleichwertigen Partikeln $P_{S_k l}^{(v)}$ auch innerhalb eines Symmetriegebietes σ_k durch den Index l zu unterscheiden[1]).

Die Gleichung (32) für $\mathrm{P.G.}_S$ geht dann über in

$$\mathrm{P.G.}_S = \sum_{k=1}^{k=k_1} \sum_{l=1}^{l=l_1} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{34}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{34a}$$

enthalten sein muß,
analog wird aus (33)

$$|\mathrm{P.G.}_S| = \sum_{k=1}^{k=k_1} \sum_{l=1}^{l=l_1} m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}, \tag{35}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{35a}$$

enthalten sein muß und

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{35b}$$

ist.

1) Beweis vgl. Anhang Anmerkung 5.

Die erste Summation in (32), welche also nur über strukturell ungleichwertige Partikeln erstreckt werden darf, wird demnach in (34) und (35) als Doppelsumme geschrieben, wobei die erste Summation über l, also die strukturell verschiedenen Partikeln desselben Symmetriegebietes σ_k, und die zweite Summation über k, also über die strukturell verschiedenen Partikeln verschiedener Symmetriegruppen S_k, welche in S enthalten sind, zu erstrecken ist.

Der vierte Schritt besteht schließlich darin, daß aus der allgemeinen Formel (34) und (35) die Matrixgruppe aller P.G.$_S$ bestimmt und mit dem Symbol {P.G.$_S$} bezeichnet wird.

Es wurde gezeigt[1]), daß jede und nur Summen von der Form (34) eine P.G.$_S$ sein müssen, daß also eine Matrixgruppe {P.G.$_S$} aus (34) dadurch bestimmt werden kann, daß die Summationen über alle zulässigen Werte von l und k, das heißt über alle strukturell ungleichwertigen Partikeln, deren Symmetriegruppe S_k in S enthalten ist, erstreckt wird.

Es folgt somit:

$$\{\mathrm{P.G.}_S\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(v)} \tag{36}$$

und analog aus (35) ergibt sich als Summenformel der Matrix {P.G.$_S$}

$$\{|\mathrm{P.G.}_S|\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{37}$$

wobei die Summen über alle strukturell verschiedenen Partikeln zu erstrecken ist, deren S_k in S enthalten ist.

Aus der Matrixgruppe {P.G.$_S$} lassen sich dann direkt alle im Diskontinuum möglichen P.G.$_S$ ablesen, indem man in der Matrixgruppe der P.G.$_S$ beliebig viele homogene Partikelgruppen p.g.$_S$ wegläßt.

Prinzipiell ist durch (36) und (37) die eingangs unter α) gestellte Aufgabe quantitativ gelöst, denn in (36) und (37) sind bei gegebenen S durch die Tabellen 5 und 6 alle S_k und somit nach (30) auch $m_{S_k}^{(S)}$ gegeben; ferner durch S_k auch die Symmetriegebiete σ_k und somit die L in ihnen liegenden Partikeln $P_{S_k l}^{(v)}$ so daß die Matrix der P.G.$_S$ nach (36) aus den genannten Tabellen bestimmt werden kann.

Es ist noch zu erwähnen, daß für den Fall, daß S eine Symmetriegruppe ohne Freiheitsgrad, also $f_S = 0$ ist, das Symmetriegebiet σ von S auf einen Punkt zusammenschrumpft, es kann dann im Symmetriegebiet σ nur eine Partikel liegen. Wir schreiben dann die Gleichung (36) und (37) für $f_S = 0$ in der Form

---

[1]) Vgl. Anhang Anmerkung 5.

$$\{\mathrm{P.G.}_S\} = 1\,P_S + \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(v)} \tag{38}$$

und

$$\{|\mathrm{P.G.}_S|\} = 1\,P_S + \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}\,, \tag{39}$$

wobei jetzt die Doppelsumme nur über die S_k zu erstrecken ist, welche in S enthalten und ungleich S sind.

Nunmehr können die Partikelgruppen $\mathrm{P.G.}_S$ in den Rahmen der Systematik der Symmetriegruppen (vgl. Tabelle 5) eingefügt werden. Da wir nur die $\mathrm{P.G.}_S$ und nicht die $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$ diskutiert haben, so können aus der Tabelle 5 alle $\mathfrak{S}$ weggelassen werden, und es ergibt sich die nachstehende Tabelle 7 und 7a.

Der Einfachkeit halber werden bei den Summen die Grenzen weggelassen, wenn die Summation über alle strukturell verschiedenen $P_{S_k l}$ zu erstrecken ist.

In der ersten Spalte sind als Symmetriegruppe S die 32 Symmetriegruppen angeführt, welche im Diskontinuum als Punkt-Symmetriegruppen einer Partikel und somit einer Partikelgruppe $\mathrm{P.G.}_S$ zukommen können; die zweite Spalte enthält sämtliche Punkt-Symmetriegruppen S_k, welche in S enthalten sind, nach ihrem Freiheitsgrad f_{S_k} und nach der Anzahl $m_{S_k}^{(S)}$ der in $\mathrm{P.G.}_S$ enthaltenen strukturell gleichwertigen Partikeln $P_{S_k l}^{(v)}$ mit der Punkt-Symmetriegruppe S_k; die dritte Spalte enthält schließlich die Summenformeln für den materiellen Inhalt $\{|\mathrm{P.G.}_S|\}$ der Matrix-Partikelgruppen $\{\mathrm{P.G.}_S\}$ nach (37) bzw. (39).

Die Summation ist über alle S_k zu erstrecken, welche in S enthalten, also in der zweiten Spalte der Tabelle aufgeführt sind; für $S = C_{2h}$ ist z. B.

$$\begin{aligned}\{|\mathrm{P.G.}_{C_{2h}}|\} &= 1\,P_{C_{2h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l} \\ &= 1\,P_{C_{2h}} + \sum 2\,P_{C_2 l} + \sum 2\,P_{C_s l} + \sum 4\,P_{C_1 l}\,.\end{aligned}$$

Der besseren Übersicht wegen sind auch die Punkt-Symmetriegruppen S nach Freiheitsgraden geordnet und die in einer Punkt-Symmetriegruppe S enthaltenen strukturell verschiedenen Punkt-Symmetriegruppen getrennt aufgeführt, auch wenn ihnen dieselbe Symmetriebedingung zukommt.

Ferner ist die Tabelle 2 der ersten Mitteilung hier nochmals wiederholt, da die Tabelle 7 der Partikelgruppen nur im Zusammenhang mit ihr benutzt werden darf.

Durch die beiden Tabellen 6 und 7 ist die unter α gestellte Aufgabe in geschlossener Form gelöst und wir gehen nun dazu über, die Systematik der $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$ zu entwickeln und somit die Systematik der $\mathrm{P.G.}_{\Sigma_0}$ abzuschließen.

Tabelle 7. **Systematik der Symmetriegruppen S und der zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.**

A. Symmetriegruppen ohne Freiheitsgrad ($f_S = 0$) und die zugehörigen Partikelgruppen.

S	f_{S_k}	Symmetriegruppen S_k geordnet nach $m^{(S)}_{S_k}$: 1	2	3	4	6	8	12	16	24	48	Matrix der Partikelgruppen $\{\lvert \text{P.G.}_S \rvert\}$
C_i	0	C_i										$1 P_{C_i} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1											
	2											
	3		C_1									
C_{2h}	0	C_{2h}										$1 P_{C_{2h}} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_2									
	2		C_S									
	3				C_1							
V	0	V										$1 P_V + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		$C_2C_2C_2$									
	2											
	3				C_1							
V_h	0	V_h										$1 P_{V_h} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		$C_{2v}C_{2v}C_{2v}$									
	2				$C_SC_SC_S$							
	3						C_1					
C_{3i}	0	C_{3i}										$1 P_{C_{3i}} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_3									
	2											
	3					C_1						
D_3	0	D_3										$1 P_{D_3} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_3	C_2								
	2											
	3					C_1						
D_{3d}	0	D_{3d}										$1 P_{D_{3d}} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_{3v}			C_2						
	2					C_S						
	3							C_1				
C_{3h}	0	C_{3h}										$1 P_{C_{3h}} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1											
	2			C_S								
	3					C_1						
D_{3h}	0	D_{3h}										$1 P_{D_{3h}} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_{3v}	C_{2v}								
	2					C_SC_S						
	3							C_1				
C_{6h}	0	C_{6h}										$1 P_{C_{6h}} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_6									
	2					C_S						
	3							C_1				
D_6	0	D_6										$1 P_{D_6} + \sum\sum m^{(S)}_{S_k} P_{S_k l}$
	1		C_6			C_2C_2						
	2											
	3							C_1				

Fortsetzung von Tabelle 7.

S	f_{S_k}	Symmetriegruppen S_k geordnet nach $m_{S_k}^{(S)}$: 1	2	3	4	6	8	12	16	24	48	Matrix der Partikelgruppen $\{\|P.G._S\|\}$
D_{6h}	0	D_{6h}										$1P_{D_{6h}}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1		C_{6v}			$C_{2v}C_{2v}$						
	2							$C_SC_SC_S$				
	3									C_1		
C_{4h}	0	C_{4h}										$1P_{C_{4h}}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1		C_4									
	2				C_S							
	3						C_1					
D_4	0	D_4										$1P_{D_4}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1		C_4									
	2											
	3						C_1					
D_{4h}	0	D_{4h}										$1P_{D_{4h}}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1		C_{4v}		$C_{2v}C_{2v}$							
	2						$C_SC_SC_S$					
	3								C_1			
S_4	0	S_4										$1P_{S_4}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1		C_2									
	2											
	3				C_1							
V_d	0	V_d										$1P_{V_d}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1		C_{2v}		C_2							
	2				C_S							
	3						C_1					
T	0	T										$1P_T+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1				C_3	C_2						
	2											
	3							C_1				
T_h	0	T_h										$1P_{T_h}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1					C_{2v}	C_3					
	2							C_S				
	3									C_1		
T_d	0	T_d										$1P_{T_d}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1				C_{3v}	C_{2v}						
	2							C_S				
	3									C_1		
O	0	O										$1P_O+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1					C_4	C_3	C_2				
	2											
	3									C_1		
O_h	0	O_h										$1P_{O_h}+\sum\sum m_{S_k}^{(S)}P_{S_kl}$
	1					C_{4v}	C_{3v}	C_{2v}				
	2									C_SC_S		
	3										C_1	

Fortsetzung von Tabelle 7.

B. **Symmetriegruppen S mit einem Freiheitsgrad ($f_S=1$) und die zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.**

S	f_{S_k}	Symmetriegruppen S_k geordnet nach $m_{S_k}^{(S)}$								Matrix der Partikelgruppen $\{\|P.G._S\|\}$
		1	2	3	4	6	8	12	16	
C_2	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_2								
	2									
	3		C_1							
C_{2v}	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_{2v}								
	2		$C_S C_S$							
	3				C_1					
C_3	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_3								
	2									
	3			C_1						
C_{3v}	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_{3v}								
	2			C_S						
	3					C_1				
C_6	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_6								
	2									
	3					C_1				
C_{6v}	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_{6v}								
	2					$C_S C_S$				
	3							C_1		
C_4	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_4								
	2									
	3				C_1					
C_{4v}	0									$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1	C_{4v}								
	2				$C_S C_S$					
	3						C_1			

C. **Symmetriegruppen S mit zwei Freiheitsgraden ($f_S=2$) und die zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.**

S	f_{S_k}	Symmetriegruppen S_k geordnet nach $m_{S_k}^{(S)}$				Matrix der Partikelgruppe $\{\|P.G._S\|\}$
		1	2	3	4	
C_S	0					$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1					
	2	C_S				
	3		C_1			

Fortsetzung von Tabelle 7.

D. Symmetriegruppen S mit drei Freiheitsgraden ($f_S=3$) und die zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.

S	Symmetriegruppen S_k geordnet nach					Matrix der Partikelgruppe
	f_{S_k}	$m_{S_k}^{(S)}$				$\{\lvert P.G._S \rvert\}$
		1	2	3	4	
C_1	0					$\sum 1 P_{C_1 l}$
	1					
	2					
	3	C_1				

Gemäß Satz (29) des Anhangs muß S_k in S enthalten sein, somit gelten gemäß Tabelle 2 der ersten Mitteilung folgende Beziehungen zwischen den Koordinaten der allgemeinen Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ von S und den Koordinaten der Partikeln $P_{S_k l}$, welche zu der P.G.$_S$ mit dem Deckpunkt P_S gehören.

Tabelle 7a.

f_{S_k}	Beziehungen zwischen den Koordinaten von P_S und $P_{S_k l}$
0	$x_S - x_{S_k} = 0$ $y_S - y_{S_k} = 0$ $z_S - z_{S_k} = 0$
1	$(x_S - x_{S_k}) : (y_S - y_{S_k}) : (z_S - z_{S_k}) = U_k : V_k : W_k$
2	$H_k(x_S - x_{S_k}) + K_k(y_S - y_{S_k}) + L_k(z_S - z_{S_k}) = 0$
3	—

β) Die Systematik der P.G.$_{\mathfrak{S}}$.

Gemäß der Überlegungen von § 4 C. ergibt sich die vollständige Systematik der P.G.$_{\mathfrak{S}}$, indem wir für jede P.G.$_S$ die in ihr enthaltenen P.G.$_{\mathfrak{S}}$ ermitteln.

Der Übergang von P.G.$_{\mathfrak{S}}$ zu der P.G.$_S$, in welcher sie enthalten ist, wird gemäß den Ausführungen von § 4 C. durch die allgemeine Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ im Symmetriegebiet $\mathfrak{s}$ von $\mathfrak{S}$ vermittelt; ist nämlich S die Symmetriegruppe von $P_{\mathfrak{S}}$ im Diskontinuum der Raumgruppe R.G., so ergibt sich P.G.$_S$ als Gesamtheit aller Partikelgruppen P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$), welche aus einer P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ durch Wirkung der Punkt-Symmetriegruppe S hervorgehen.

Jeder P.G.$_{\mathfrak{S}}$ ist gemäß (23) eindeutig im Diskontinuum eine P.G.$_S$ und deren Punkt-Symmetriegruppe S zugeordnet. (40)

Während also für die Partikelgruppen P.G.$_S$ nur die eine Punkt-Symmetriegruppe S maßgebend war, sind für jede Partikelgruppe P.G.$_{\mathfrak{S}}$ zwei Symmetriegruppen, nämlich $\mathfrak{S}$ und S, maßgebend.

Für die homogenen Partikelgruppen p.g.$_{\mathfrak{S}}$ ergibt sich analog wie bei p.g.$_S$:

> Jede p.g.$_{\mathfrak{S}}$ besteht aus allen und nur den Partikeln, die aus einer Partikel $P_{S_k}^{(v)}$ durch Wirkung von $\mathfrak{S}$ entsteht, wobei aber nun S_k sowohl in S als auch in $\mathfrak{S}$ enthalten sein muß; (41)

es gilt somit:

$$\text{p.g.}_{\mathfrak{S}} = \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(\mathfrak{S})}} P_{S_k}^{(v)} \tag{42}$$

$$\text{P.G.}_{\mathfrak{S}} = \sum_{l=1}^{l=l_1} \sum_{k=1}^{k=k_1} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(\mathfrak{S})}} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{43}$$

wobei S_k in S und $\mathfrak{S}$ enthalten sein muß, und schließlich als Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}}\}$ der P.G.$_{\mathfrak{S}}$:

$$\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}}\} = \sum \sum \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(\mathfrak{S})}} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{44}$$

wobei die zwei Summationen über alle strukturell verschiedenen $P_{S_k l}^{(v)}$ zu erstrecken sind, deren Symmetriegruppe S_k in S und $\mathfrak{S}$ enthalten ist.

Um also alle Matrixgruppen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}}\}$ zu ermitteln, welche in einer Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_S\}$ enthalten sind, haben wir zunächst der Tabelle 5 alle $\mathfrak{S}$ zu entnehmen, welche in S enthalten, aber nicht Punkt-Symmetriegruppen sind; bezeichnet man sie der Reihe nach mit $\mathfrak{S}_\varrho$ für $\varrho = 1, 2 \ldots \varrho \ldots \varrho_1$), so kann man mit Hilfe der Tabelle 5 direkt die Matrixgruppen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ ablesen, indem man als Punkt-Symmetriegruppen S_k alle und nur diejenigen zuläßt, welche gemäß Tabelle 7 in $\mathfrak{S}_\varrho$ und S enthalten sind[1]).

Um z. B. die in $\{\text{P.G.}_{C_{2h}}\}$ als $\{\text{P.G.}_S\}$ enthaltenen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}}\}$ zu bestimmen, haben wir aus Tabelle 5 die in C_{2h} als S enthaltenen $\mathfrak{S}$ zu entnehmen; es ist dies nur $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_i$; die $\{\text{P.G.}_{C_{2h}}\}$ enthält also als $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}}\}$ nur $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{C}_i}\}$.

Als Punkt-Symmetriegruppen S_k der Partikeln von P.G.$_{\mathfrak{C}_i}$ sind nur diejenigen zulässig, welche gemäß der zweiten Spalte von Tabelle 7 in C_{2h} und in C_i enthalten sind, also nur C_1; daher folgt für

1) Daß man sich hierbei auf diejenigen S_k beschränken muß, die in Tabelle 7 als in den Symmetriegruppen S und $\mathfrak{S}_\varrho$ enthalten angegeben sind und nicht auf die allgemeine Tabelle 5 zurückgreifen darf, liegt darin begründet, daß S_k ja definitionsgemäß eine Punkt-Symmetriegruppe in der Raumgruppe R.G. bezeichnet, also stets als S_k und nie als $\mathfrak{S}_k$ aufzufassen ist.

$$\{\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{C}_i}\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{v=1}^{v=2} P_{C_1 l}^{(v)}$$

und

$$\{|\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{C}_i}|\} = \sum_{l=1}^{l=L} 2\, P_{C_1 l}.$$

Sind auf diese Weise alle Matrixgruppen $\{\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ ermittelt, so kann, wie oben, jede $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}$ aus der Matrixgruppe $\{\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ dadurch abgeleitet werden, daß man beliebige homogene Partikelgruppen $\mathrm{p.g.}_{\mathfrak{S}_\varrho}$ in der Matrixgruppe wegläßt.

Hiermit ist auch die Systematik der $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$ explizite angegeben und wir können nunmehr die vollständige Systematik aller $\mathrm{P.G.}_{\Sigma}$ überblicken.

γ) Die vollständige Systematik der $\mathrm{P.G.}_{\Sigma}$.

Die Tabellen 5, 6, 7 geben die vollständige Systematik aller im Diskontinuum möglichen $\mathrm{P.G.}_{\Sigma}$ an; die $\mathrm{P.G.}_{\Sigma}$ lassen sich zunächst in zwei Kategorien einteilen, und zwar

1. in die $\mathrm{P.G.}_{S}$; diese haben im Diskontinuum dieselben Transformationseigenschaften, wie die allgemeine Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ ihrer Symmetriegruppe S, und die Punkt-Symmetriegruppe von P_S in der Raumgruppe R.G. ist mit der Symmetriegruppe S der $\mathrm{P.G.}_{S}$ identisch;
2. in die $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$; die allgemeine Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ im Symmetriegebiet $\mathfrak{s}$ von $\mathfrak{S}$ hat im Diskontinuum der Raumgruppe R.G. eine von $\mathfrak{S}$ verschiedene Punkt-Symmetriegruppe S, welche $\mathfrak{S}$ enthält; je $m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$ dieser Gruppen $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$, welche aus einer $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ durch Wirkung der Punkt-Symmetriegruppe S entstehen, bilden eine $\mathrm{P.G.}_{S}$, welche dieselben Transformationseigenschaften wie P_S hat; die $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$ sind demnach stets in den $\mathrm{P.G.}_{S}$ enthalten.

Die genauere Systematik ergibt dann

1. für die $\mathrm{P.G.}_{S}$; es gibt 32 und nur 32 bezüglich ihrer Symmetriegruppe verschiedene $\mathrm{P.G.}_{S}$; diese sind durch die 32 in Tabelle 7 angegebenen Summenformeln der Matrixgruppen $\{|\mathrm{P.G.}_{S}|\}$ gekennzeichnet; aus ihnen ergeben sich alle und nur die $\mathrm{P.G.}_{S}$, indem man aus der Matrixgruppe $\{\mathrm{P.G.}_{S}\}$ beliebige homogene Partikelgruppen $\mathrm{p.g.}_{S}$ wegläßt;
2. für die $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$; es gibt 125 bezüglich ihrer Symmetriegruppen $\mathfrak{S}$ und S verschiedene $\mathrm{P.G.}_{\mathfrak{S}}$; diese sind, wie oben gezeigt, durch die Tabellen 5, 6 und 7 bestimmt.

Hiermit ist die Systematik der P.G.$_\Sigma$ abgeschlossen und wir können nunmehr dazu übergehen, die Systematik auf die 230 Raumgruppen anzuwenden und insbesondere eine Methode zu entwickeln, welche gestattet, alle im Diskontinuum einer bestimmten Raumgruppe R.G. möglichen Atomgruppen anzugeben.

D. Bestimmung aller Partikelgruppen P.G.$_\Sigma$ im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G.

Mit Hilfe des angegebenen Tabellenmaterials läßt sich nun die Bestimmung aller Partikelgruppen im Gitter einer bestimmten Raumgruppe R.G. in geschlossener Form angeben, und zwar so, daß alle im Gitter möglichen Partikelgruppen in den Tabellen direkt abgelesen werden können.

Prinzipiell besteht der Weg aus zwei Schritten. Bei dem ersten suchen wir alle in der Raumgruppe R.G. zulässigen Punkt-Symmetriegruppen S einer Punktlage am besten in den Tabellen Wyckoffs[1]) auf und entnehmen den Tabellen 7 die allgemeinen Formeln der zugehörigen Matrixgruppen $\{P.G._S\}$ und $\{P.G._{\mathfrak{S}}\}$.

Bei dem zweiten Schritt ersetzen wir in diesen allgemeinen Formeln das Symbol $P^{(v)}_{S_k l}$ je durch ein Atom, dessen Symmetriegruppe S_k in S enthalten ist.

Nunmehr sind sämtliche Matrixgruppen des Gitters und damit auch sämtliche Partikelgruppen im Gitter bestimmt. Hierbei ist zu bemerken, daß der erste Schritt für alle 230 Raumgruppen ein für allemal in Form von Tabellen ausgearbeitet werden kann, so daß nur der zweite Schritt notwendig ist, um in geschlossener Form alle Atomgruppen im Diskontinuum abzulesen.

Bei der praktischen Durchführung kommt nun dadurch, daß in jeder Raumgruppe R.G. nicht alle 32, sondern nur bestimmte von ihnen als S und $\mathfrak{S}$ vorkommen können, eine wesentliche Vereinfachung des Problems zustande.

Diese Vereinfachung wird am besten ausgenutzt, indem man sich von der in der ersten Mitteilung angegebenen Systematik der Symmetrie-Haupt- und Untergruppen in jeder Raumgruppe R.G. leiten läßt.

Wir haben also noch die in der Tabelle 4 der ersten Mitteilung für jede Raumgruppe R.G. durchgeführte Systematik der Symmetriegruppen in R.G. mit der oben abgeleiteten allgemeinen Systematik der P.G.$_\Sigma$, also mit den Tabellen 5, 6 und 7 zu verknüpfen.

---

1) Vgl. R. Wyckoff, l. c.

Die Verknüpfung dieser beiden systematischen Ordnungen wird schrittweise durch folgende Überlegung gegeben:

Der erste Schritt besteht darin, daß jede Partikelgruppe P.G.$_\Sigma$ zunächst als Matrixgruppe aller P.G.$_{\Sigma_k}$ angesehen wird, welche in ihr enthalten sind.

Es lassen sich dann die folgenden beiden Sätze beweisen:

Jede P.G.$_\Sigma$ enthält nur solche P.G$_{\Sigma_k}$, deren Σ_k in Σ enthalten sind. Man erhält also alle in einer P.G.$_\Sigma$ enthaltenen P.G.$_{\Sigma_k}$, indem man in der Tabelle 5 alle in Σ enthaltenen Σ_k aufsucht und die zugehörigen P.G.$_{\Sigma_k}$ mit Hilfe der Tabellen 6 und 7 bestimmt[1]). (40)

Ferner gilt als Umkehrung von (40):

Jede P.G.$^{(1)}_{\Sigma_k}$, deren Σ_k in einer Symmetriegruppe Σ der R.G. enthalten ist, ist selbst in der P.G.$_\Sigma$ enthalten, welche aus P.G.$^{(1)}_{\Sigma_k}$ dadurch abgeleitet wird, daß man Σ auf P.G.$^{(1)}_{\Sigma_k}$ wirken läßt[2]). (41)

Der zweite Schritt berücksichtigt, daß alle in einer Raumgruppe R.G. zulässigen Symmetriegruppen S und $\mathfrak{S}$ in den Symmetriehauptgruppen $\{S\}$ der R.G. enthalten sein müssen. Entnimmt man also den Tabellen die Matrixgruppen der zu $\{S\}$ gehörigen Partikelgruppen, so sind diese wegen (40) und (41) als Matrixgruppen aller im Diskontinuum möglichen Partikelgruppen anzusehen. Die zu $\{S\}$ gehörigen Matrixgruppen werden mit $\{$P.G.$_{\{S\}}\}$ bezeichnet und Matrixhauptgruppen der R.G. genannt.

Der dritte Schritt führt für jede Raumgruppe R.G. die Verknüpfung explizite durch, indem einerseits der Tabelle 4 der ersten Mitteilung die Symmetriebedingungen und der Tabelle von Wyckoff alle zugehörigen Symmetriegruppen $\{S\}$ sowie die Koordinaten der allgemeinen Punktlage ihres Symmetriegebietes entnommen werden und andererseits den Tabellen 6 und 7 die zugehörigen $\{$P.G.$_{\{S\}}\}$.

Das so entstehende Tabellenwerk soll hier nicht explizite angegeben werden, da es ja für jede Raumgruppe leicht mit Hilfe der zitierten Tabellen abgeleitet werden kann. Damit ist die Verknüpfung der beiden systematischen Zusammenstellungen durchgeführt und die Bestimmung aller P.G.$_\Sigma$ im Diskontinuum jeder Raumgruppe auf die Bestimmung der wenigen Matrixhauptgruppen $\{$P.G.$_{\{S\}}\}$ zurückgeführt.

---

1) Beweis vgl. Anhang Anm. 6.

2) Beweis vgl. Anhang Anm. 7.

E. Rechnerische Bestimmung aller Atomgruppen in einem gegebenen Gitter einer Raumgruppe R.G.

Gemäß der obigen Überlegungen können nun alle Atomgruppen im Gitter einer Raumgruppe R.G. bestimmt werden, indem man

1. mit Hilfe der angegebenen Tabellen alle {P.G.$_{\{S\}}$ bestimmt;
2. in der Gleichung (36) für {P.G.$_{\{S\}}$} jede $P^{(v)}_{S_k l}$ durch das entsprechende Atom ersetzt;
3. alle in den {P.G.$_{\{S\}}$} enthaltenen Untergruppen P.G.$_S$ und P.G.$_{\mathfrak{S}}$ bestimmt.

Zu 1 ist nur zu bemerken, daß 1, wie oben erwähnt, für jede der 230 Raumgruppen ein für allemal in Form von Tabelle angegeben werden kann.

Bei 2 ist zu berücksichtigen, daß die Substitution von $P^{(v)}_{S_k l}$ durch das entsprechende Atom so zu erfolgen hat, daß die Symmetriegruppe S_k der Atomlage in S enthalten ist, also die in Tabelle 7 und 8 gegebenen Beziehungen erfüllt sein müssen. Wir haben also für alle Atomlagen die Symmetriegruppen S_k und die Koordinaten der allgemeinen Punktlage im Symmetriegebiet σ_k von S_k zusammenzustellen und dann die Substitution durchzuführen.

Bei 3 ist schließlich zu bemerken, daß man am einfachsten alle in {P.G.$_{\{S\}}$} enthaltenen Partikelgruppen bestimmen kann, indem man

a) der Tabelle 5 alle Symmetriegruppen S_k und $\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho$ entnimmt, welche in S enthalten sind[1]);

b) die zu jeder S_k und $\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho$ gehörige {P.G.$_{S_k}$} bzw. {P.G.$_{\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho}$} den Tabellen 6 und 7 entnimmt, und schließlich

c) jede Matrix {P.G.$_{S_k}$} bzw. {P.G.$_{\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho}$} in die Partikelgruppe P.G.$_{S_k}$ bzw. P.G.$_{\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho}$ auflöst, indem man beliebig viele homogene Partikelgruppen aus der Matrixgruppe wegläßt.

Beispiele.

Wie einfach auch bei den komplizierten Gittern organischer Kristalle sämtliche A.G.$_\Sigma$ bestimmt werden können, soll am Beispiel des Harnstoff $CO(NH_2)_2$ gezeigt werden.

Harnstoff kristallisiert in V^3_d, und es wurden die Symmetriegruppen der einzelnen Atome experimentell wie folgt bestimmt[2]):

---

[1]) Man löst dabei gleichsam die Hauptsymmetriegruppe {S} wie eine Matrix in ihre S_k und $\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho$ auf.

[2]) Vgl. H. Mark und K. Weissenberg, Z. f. Phys. **16**, 1. Es wurde gerade dieses Beispiel gewählt, weil in der genannten Arbeit die Symmetriegruppen der einzelnen Atome besonders streng experimentell geprüft wurden.

Tabelle 8.

Atomart	Symmetriebedingung S_k	Allgemeine Koordinaten[1] von P_{S_k}
C	C_{2v}	$0\ \frac{1}{2}\ p$ $\frac{1}{2}\ 0\ p$
O	C_{2v}	$0\ \frac{1}{2}\ p$ $\frac{1}{2}\ 0\ p$
N	C_S	$m \quad \frac{1}{2}-m \quad p$ $\frac{1}{2}-m \quad \overline{m} \quad \overline{p}$ $\overline{m} \quad m+\frac{1}{2} \quad p$ $m+\frac{1}{2} \quad m \quad \overline{p}$
H	C_1	$m, n, p;\ \frac{1}{2}-m \quad n+\frac{1}{2} \quad \overline{p}$ $n, \overline{m}, \overline{p};\ \frac{1}{2}-n \quad \frac{1}{2}-m \quad p$ $\overline{m}, \overline{n}, p;\ m+\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}-n \quad \overline{p}$ $\overline{n}, m, \overline{p};\ n+\frac{1}{2} \quad m+\frac{1}{2} \quad p$

Die aus der Tabelle 4 der ersten Mitteilung und den Wyckoff-Tabellen S. 74 ermittelte Tabelle für die Symmetriehauptgruppen $\{S\}$ und die zugehörigen $\{P.G._{\{S\}}\}$ lautet allgemein für

Tabelle 9.

$\{S\}$	Allg. Koord. von $P_{\{S\}}$	$\{P.G._{\{S\}}\}$	$\{\lvert P.G._{\{S\}}\rvert\}$
S_4	$0\ 0\ 0$	$1\,P_{S_4} + \sum \sum_{v=1}^{v=2} P_{C_2 l}^{(v)} + \sum \sum_{v=1}^{v=4} P_{C_1 l}^{(v)}$	$1\,P_{S_4} + \sum 2\,P_{C_2 l} + \sum 4\,P_{C_1 l}$
S_4	$0\ 0\ \frac{1}{2}$	$1\,P_{S_4} + \sum \sum_{v=1}^{v=2} P_{C_2 l}^{(v)} + \sum \sum_{v=1}^{v=4} P_{C_1 l}^{(v)}$	
C_{2v}	$\frac{1}{2}\ 0\ p$	$\sum 1\,P_{C_{2v} l} + \sum \sum_{v=1}^{v=2} P_{C_S l}^{(v)} + \sum \sum_{v=1}^{v=4} P_{C_1 l}^{(v)}$	$\sum 1\,P_{C_{2v} l} + \sum 2\,P_{C_S l} + \sum 4\,P_{C_1 l}$

wobei die erste Summation über l also über alle strukturell verschiedenen Partikeln, welche im Symmetriegebiet σ_k von S_k liegen, zu erstrecken ist; da ferner S_k in S enthalten sein muß, so gilt als Nebenbedingung noch die Tabelle 7a.

Die erste Spalte gibt die in V_d^3 zulässigen Symmetriehauptgruppen $\{S\}$ an, die zweite die Koordinaten der allgemeinen Punktlage $P_{\{S\}}$ im Symmetriegebiet von $\{S\}$, die dritte Spalte gibt in extenso die Matrixhauptgruppen $\{P.G._{\{S\}}\}$ an, wobei auch die Lagenunterschiede berücksichtigt

[1]) P_{S_k} bezeichnet die allgemeine Punktlage im Symmetriegebiet σ_k von S_k.

sind, und die vierte Spalte gibt schließlich die Summenformeln $\{|\text{P.G.}_{\{S\}}|\}$ der $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ an, wobei also die Lagenunterschiede nicht mehr berücksichtigt sind. —

Um nun nach dem angegebenen Verfahren alle Atomgruppen A.G._Σ im CON_2H_4-Gitter zu bestimmen, haben wir also zunächst die $P^{(v)}_{S_k l}$ in obiger Tabelle durch die entsprechenden Atome zu ersetzen, also z. B. in der dritten Zeile der Tabelle $P^{(1)}_{C_{2v}1}$ durch ein Atom mit der Symmetriegruppe C_{2v}, welche in der Symmetriegruppe C_{2v} enthalten sein muß, die durch den Punkt $\frac{1}{2}\,0\,p$ geht; es ist dies gemäß Tabelle 8 entweder das C-Atom, welches die Koordinaten $\frac{1}{2}\,0\,p$ hat, oder das O-Atom, welches die Koordinaten $\frac{1}{2}\,0\,p$ hat.

Allgemein ergeben sich gemäß Tabelle 7 und Tabelle 8 nur die folgenden Substitutionsmöglichkeiten:

Tabelle 10.

$P^{(v)}_{S_k l}$	Atomart	Allgemeine Koordinaten von P_{S_k}
$P^{(1)}_{C_{2v}1}$	C	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$
$P^{(1)}_{C_{2v}2}$	O	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$
$P^{(1)}_{C_S 1}$	N	$(m, \frac{1}{2} \pm m, p)$
$P^{(1)}_{C_1 1}$	H	(m, n, p)

Tabelle 10, eingesetzt in Tabelle 9, ergibt:

Tabelle 11.

$\{S\}$	Allg. Koordinaten von $P_{\{S\}}$	$\{\|\text{A.G.}_{\{S\}}\|\}$	$\|\text{A.G.}_{\{S\}}\|$
S_4	$(0\,0\,0)$	$4\,H$	H_4
S_4	$(0\,0\,\frac{1}{2})$	$4\,H$	H_4
C_{2v}	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$	$1\,C + 1\,O + 2\,N + 4\,H$	CON_2H_4 CON_2, COH_4, CN_2H_4, ON_2H_4 CO, CN_2, CH_4, ON_2, OH_4, N_2H_4 C, O, N_2, H_4

Die ersten beiden Spalten haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 9, die dritte Spalte gibt die Summenformel $\{|\text{A.G.}_{\{S\}}|\}$ der $\{\text{A.G.}_{\{S\}}\}$ an und die vierte Spalte alle daraus abgeleiteten $|\text{A.G.}_{\{S\}}|$.

Die in den $\{\text{A.G.}_{\{S\}}\}$ noch enthaltenen A.G._{S_k} und $\text{A.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}$ ergeben sich indem wir die in $\{S\}$ enthaltenen S_k und $\mathfrak{S}_\varrho$ in Tabelle 5 aufsuchen, aus

den Tabellen 6 und 7 dann die zugehörigen $\{P.G._{S_k}\}$ und $\{P.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ entnehmen; nach Durchführung der Substitution von Tabelle 10 ergibt sich für die $\{|A.G._{S_k}|\}$ die Tabelle 12 bzw. für die $\{A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ die Tabelle 13.

Tabelle 12.

S_k	Allg. Koordinaten von P_{S_k}	$\{\|A.G._{S_k}\|\}$	$\|A.G._{S_k}\|$
C_2	$(0\ 0\ p)$	$2H$	H_2
C_S	$(m, \frac{1}{2} - m, p)$	$1N + 2H$	NH_2 N, H_2
C_1	$(m\ n\ p)$	$1H$	H

Tabelle 13.

$\mathfrak{S}_\varrho$	Allg. Koordinaten von $P_{\mathfrak{S}_\varrho}$	$\{\|A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\|\}$	$\|A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\|$
C_2	$(\frac{1}{2}\ 0\ p)$	$2H$	H_2

Die in der letzten Spalte der Tabellen 11, 12 und 13 angegebenen Atomgruppen sind alle im Harnstoffgitter möglichen $A.G._\Sigma$; die Koordinaten aller Atome in den einzelnen Atomgruppen sind nicht in extenso angegeben, sie lassen sich aber leicht aus den in der Substitutionstabelle angegebenen Koordinaten je eines Atoms $P^{(v)}_{S_k l}$ berechnen, indem man die zur Atomgruppe gehörige Symmetriegruppe S bzw. $\mathfrak{S}$ auf $P^{(r)}_{S_k}$ wirken läßt. Z. B. ergibt sich für die Atomgruppe H_4 mit dem Deckpunkt (0 0 0) und der Symmetriegruppe S_4 die Koordinaten

$\{S\}$	Koordinaten	Koordinaten der H-Atome
S_4	0 0 0	$m\ n\ p$ $\overline{m}\ \overline{n}\ p$ $\overline{n}\ m\ \overline{p}$ $n\ \overline{m}\ \overline{p}$

und analog bei den übrigen Atomgruppen.

Durch die Tabellen 9, 10 und 11 ist also die Aufgabe, alle Atomgruppen im Gitter des Harnstoffs aufzusuchen, quantitativ gelöst.

Eine Abschätzung des materiellen Inhalts aller Atomgruppen im Harnstoff-Gitter hätten wir direkt nach (26^a) durchführen können.

Aus dem Volumen des Elementarkörpers, der Dichte und dem Mol.-Gewicht der Bruttoformel wurde die Anzahl n der chemischen Bruttoformeln pro Elementarkörper nach (20) der ersten Mitteilung zu

$$n = 2$$

bestimmt.

Andererseits ergibt sich nach Niggli-Tabellen für V_d^3

$$n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})} = 2$$

somit

$$|\text{A.G.}_{\Sigma_0}| \leq \frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\text{min})}} \quad (\text{chem. B.})$$

$$|\text{A.G.}_{\Sigma_0}| \leq 1 . (CON_2H_4)$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Tabellen 9, 10 und 11.

Als zweites Beispiel diskutieren wir das Gitter der Komplexverbindung K_2PtCl_6, welches in der Raumgruppe $T_h^{(3)}$ kristallisiert[1]).

Die experimentell festgestellten Symmetriegruppen der einzelnen Atomarten sowie die allgemeinen Koordinaten lauten.

Tabelle 12.

Atomart	Symmetriebedingung S_k	Allgem. Koordinaten von $P_{S_k l}$
Pt	T_h	$(0\ 0\ 0)$ $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$
K	T	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$
Cl	C_{2v}	24 mit $(m\ 0\ 0)$ strukturell gleichwertigen Lagen[2])

Die aus der Tabelle 4 der ersten Mitteilung und den Wyckoff-Tabellen, S. 124 und 125, abgeleitete Tabelle der strukturell verschiedenen Symmetriegruppen $\{S\}$ und der $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ lautet für die Raumgruppe T_h^3:

---

1) P. Scherrer und P. Stoll, Arch. sc. phys. et Nat. **4**, 232 (1922); und P. Scherrer und P. Stoll, Zeitschr. f. anorg. Chem. **121**, 319 (1922). Mit dem angegebenen Gitter sind mehrere Raumgruppen verträglich, wir nehmen an, daß die Raumgruppe T_h^3 vorliegt. Die Diskussion der anderen höher symmetrischen Raumgruppen führt bezüglich der Atomgruppen quantitativ zu demselben Resultat und es ändert sich nur die Symmetriebedingung der Atomgruppen.

2) Vgl. Wyckoff, l. c. S. 106, dort sind unter (24a) sämtliche Lagen explizite angegeben.

Tabelle 13.

$\{S\}$	Allgem. Koordinaten $P_{\{S\}}$	$\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$	$\{\lvert\text{P.G.}_{\{S\}}\rvert\}$
T_h	(0 0 0)	$1\,P_{T_h} + \sum\sum_{v=1}^{v=6} P^{(v)}_{C_{2v}l} + \sum\sum_{v=1}^{v=8} P^{(v)}_{C_3 l} + \sum\sum_{v=1}^{v=12} P^{(v)}_{C_S l} + \sum\sum_{v=1}^{v=24} P^{(v)}_{C_1 l}$	$1\,P_{T_h} + \sum 6\,P_{C_{2v}l} + \sum 8\,P_{C_2 l} + \sum 12\,P_{C_S l} + \sum 24\,P_{C_1 l}$
T_h	$(0\ 0\ \frac{1}{2})$	$1\,P_{T_h} + \sum\sum_{v=1}^{v=6} P^{(v)}_{C_{2v}l} + \sum\sum_{v=1}^{v=8} P^{(v)}_{C_3 l} + \sum\sum_{v=1}^{v=12} P^{(v)}_{C_S l} + \sum\sum_{v=1}^{v=24} P^{(v)}_{C_1 l}$	
T	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$	$1\,P_T + \sum\sum_{v=1}^{v=4} P^{(v)}_{C_3 l} + \sum\sum_{v=1}^{v=6} P^{(v)}_{C_2 l} + \sum\sum_{v=1}^{v=12} P^{(v)}_{C_1 l}$	$1\,P_T + \sum 4\,P_{C_3 l} + \sum 6\,P_{C_2 l} + \sum 12\,P_{C_1 l}$
C_{2h}	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)$	$1\,P_{C_{2h}} + \sum\sum_{v=1}^{v=2} P^{(v)}_{C_3 l} + \sum\sum_{v=1}^{v=2} P^{(v)}_{C_2 l} + \sum\sum_{v=1}^{v=4} P^{(v)}_{C_1 l}$	$1\,P_{C_{2h}} + \sum 2\,P_{C_2 l} + \sum 2\,P_{C_S l} + \sum 4\,P_{C_1 l}$

wobei wieder die erste Summe über l also über alle strukturell verschiedenen Partikeln im Symmetriegebiet σ_k von S_k zu erstrecken ist und als Nebenbedingung Tabelle 7a gilt.

Aus den Tabellen 12, 7 und 7a ergibt sich als Tabelle der zulässigen Substitutionen:

Tabelle 14.

Für $P^{(v)}_{S_k l}$	Atomart	Allgem. Koordinaten von $P_{S_k l}$
$P^{(1)}_{T_h 1}$	Pt	(0 0 0)
$P^{(1)}_{T_1}$	K	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$
$P^{(1)}_{C_{2v}1}$	Cl	$(m\ 0\ 0)$

Aus der Substitution von Tabelle 14 in Tabelle 13 ergibt sich für die Summenformeln der Matrixhauptgruppen und die aus ihnen abgeleiteten Atomgruppen.

Tabelle 15.

$\{S\}$	allgem. Koordinaten von $P_{\{S\}}$	$\{\lvert A.G._{\{S\}}\rvert\}$	Atomgruppen $A.G._{\{S\}}$
T_h	(0 0 0)	$1\,Pt + 6\,Cl$	$Pt\ Cl_6$ Pt, Cl_6
T_h	(0 0 ½)	$6\,Cl$	Cl_6
T	(¼ ¼ ¼)	$1\,K$	K

Die in den $\{|P.G._{\{S\}}|\}$ enthaltenen $P.G._{S_k}$ und $P.G._{\mathfrak{S}_\varrho}$ ergeben sich, indem wir die in $\{S\}$ enthaltenen S_k und $\mathfrak{S}_\varrho$ in Tabelle 5 aufsuchen und die zugehörigen $\{|P.G._{S_k}|\}$ und $\{|P.G._{\mathfrak{S}_\varrho}|\}$ aus Tabelle 6 und 7 ablesen; nach Durchführung der ʼubstitution von Tabelle 13 ergibt sich dann:

Tabelle 16

S_k	Allgem. Koordinaten von P_{S_k}	$\{\lvert A.G._{S_k}\rvert\}$	Atomgruppen $A.G._{S_k}$
C_{2v}	$(0\ 0\ p)$	$1\,Cl$	$1\,Cl$

und Tabelle 17.

$\mathfrak{S}$	Koordinaten von $P_{\mathfrak{S}}$	$\{\lvert AG._{\mathfrak{S}}\rvert\}$	Atomgruppen $A.G._{\mathfrak{S}}$
V_h	(0 0 0)	$2\,Cl$	Cl_2
V_h	(0 0 ½)	$2\,Cl$	Cl_2

Sämtliche im K_2PtCl-Gitter möglichen Atomgruppen sind in der letzten Spalte der Tabellen 15, 16 und 17 aufgeführt. Bemerkenswert erscheint, daß es im Gegensatz zum CON_2H_4-Gitter im K_2PtCl_6-Gitter keine Atomgruppe gibt, welche ein ganzes chemisches Molekül enthält.

Die quantitative Abschätzung aller Atomgruppen nach (26ᵃ) ergibt hier

$$|A.G._\Sigma| \leq \frac{4}{4}\,(\text{chem. B})$$

$$|A.G._\Sigma| \leq 1\,.\,(K_2PtCl_6)$$

in Übereinstimmung mit den Tabellen 15, 16, 17.

F. Geometrische Bestimmung aller Atomgruppen im Gitter einer Raumgruppe R.G.

Der oben mit Hilfe der Tabellen rechnerisch beschrittene Weg läßt sich auch geometrisch durchführen. Dazu sind nur gemäß der Tabelle 4 der ersten Mitteilung und den Niggli-Tabellen, S. 144ff., die strukturell

verschiedenen $\{S\}$ im Elementarkörper jeder Raumgruppe explizite aufzusuchen.

In dieser Figur lassen sich dann die $\{A.G._{\{S\}}\}$ gemäß Gleichung

$$\{A.G._{\{S\}}\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{\{S\}}} A_{S_k l}^{(v)} \tag{36}$$

entnehmen, denn die in $\{S\}$ enthaltenen S_k sind in der Figur direkt abzulesen, desgleichen die im Symmetriegebiet jeder S_k enthaltenen strukturell verschiedenen Atome $A_{S_k l}^{(v)}$, über welche die dreifache Summation zu erstrecken ist, indem man gemäß der ersten Summation alle aus $A_{S_k l}^{(1)}$ durch $\{S\}$ abgeleiteten $A_{S_k l}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{S_k}^{\{S\}}$) zu einer homogenen Partikelgruppe zusammenfaßt, dann für alle strukturell verschiedenen $A_{S_k l}^{(v)}$ in den verschiedenen Symmetriegebieten σ_k des S_k, welche in S enthalten sind, das gleiche tut und gemäß der zweiten und dritten Summation, alle diese homogenen Partikelgruppen zu der Matrix $\{P.G._{\{S\}}\}$ vereinigt. Auch die in diesen Matrixgruppen enthaltenen $A.G._S$ und $A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}$ lassen sich unmittelbar der Figur entnehmen, indem man die Gleichungen ihrer Matrixgruppen in derselben Weise wie (36) geometrisch deutet[1]).

Wir schließen hiermit den systematischen Teil dieser Mitteilung ab und wenden uns der physikalischen Bedeutung der Atomgruppen im Kristall zu.

2. Hauptteil.

Die physikalische Bedeutung der Atomgruppen.

Die bisherigen Überlegungen waren rein geometrischer Natur und es fragt sich nun, ob, bzw. welche physikalische Bedeutung diesen rein geometrisch definierten Atomgruppen zukommt.

Zu diesem Zweck betrachten wir das interatomare Kraftfeld im Gitter, also kurz die Kohäsionskräfte des Kristalls.

Da wir keinerlei spezielle Annahmen über dieses Kraftfeld einführen wollen, so wissen wir über dasselbe nur, daß es durch alle Decktransformationen des Diskontinuum in sich übergeht; anderenfalls wäre ja der Kristall bezüglich seines interatomaren Kraftfeldes nicht mehr als homogenes Diskontinuum aufzufassen.

Wir können nun nach denjenigen Atommengen M im Kristall fragen,

---

1) Eine ausführlichere Darstellung der geometrischen Methode und der Diskussion aller $P.G._\Sigma$, welche im Diskontinuum quantitativ durch dieselbe Formel dargestellt werden, wird bei der Erörterung des Kristallbaus gegeben werden.

welche physikalisch dadurch ausgezeichnet sind, daß jedes Atom von M mit M durch stärkere Kräfte verbunden ist, als mit allen übrigen nicht in M enthaltenen Atomen im Gitter; Atommengen, denen im Gitter die genannte Eigenschaft zukommt sollen Dynaden des Kristalls genannt werden; ihre Existenz im Kristall bedarf keines besonderen Beweises, da offenbar jedes Atom für sich als Spezialfall einer Dynade aufgefaßt werden kann; es gibt also in jedem Kristall Dynaden, wenn es auch vorkommen kann, daß sie nur aus einem einzigen Atom bestehen. —

Als Definition der Dynaden ergibt sich:

Eine beliebig im Gitter herausgegriffene Menge M von Atomen soll eine »Dynade« genannt werden, wenn jedes Atom durch stärkere Kräfte an die Menge M als an jede beliebige nicht in M enthaltene Atommenge gebunden ist. (42)

Wir wollen nun streng beweisen, daß die oben abgeleitete Systematik der Atomgruppen, bezüglich der im Gitter möglichen Dynaden des Kristalls, dieselbe Vollständigkeit beansprucht, wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst.

Betrachten wir zu diesem Zweck einen Kristall der in einer bestimmten Raumgruppe R.G. kristallisiert.

Es sei Δ_1 eine beliebige aber bestimmte Dynade im Kristall, dann kann jede zu Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n durch eine Decktransformation s_{1n} des Kristalls aus Δ_1 abgeleitet werden.

Haben nun Δ_1 und Δ_n ein Atom z. B. A gemeinsam, so führt die Decktransformation s_{1n} die Kräfte, welche A mit Δ_1 verbinden in identische über, welche A mit Δ_n verbinden; definitionsgemäß ist aber jedes Atom der Dynade Δ_1 also auch A durch stärkere Kräfte an Δ_1 als an jede nicht in Δ_1 enthaltene Atommenge gebunden, es muß somit Δ_n in Δ_1 enthalten sein, und da Δ_1 und Δ_n strukturell gleichwertig sind, so muß Δ_1 identisch mit Δ_n sein. Somit ist bewiesen, daß jede mit Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n alle Atome mit Δ_1 gemeinsam haben muß, wenn sie ein Atom gemeinsam hat; oder mit anderen Worten:

Jede Dynade des Kristalls ist eine Atomgruppe. Mithin beansprucht die in dieser Mitteilung gegebene Systematik der Atomgruppen bezüglich der in einem Kristall möglichen Dynaden dieselbe Vollständigkeit, wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle. (43)

Die oben abgeleitete Bestimmung aller Atomgruppen im Gitter bildet demnach die geometrische und rechnerische Grundlage für eine quantitative Theorie des Kristallbaus, welche in den nächsten Mitteilungen entwickelt wird.

Anhang.

1. Bezüglich der Ableitung dieser Tabelle sei bemerkt, daß zunächst die zu jedem S gehörigen S_k (in der Tabelle 5 gesperrt gedruckt) direkt der Tabelle 3 der ersten Mitteilung entnommen werden können; indem man in ihr S aufsucht und alle Punkt-Symmetriegruppen, von welchen ein Pfeil zu S führt als S_k ansieht.

Um nun die in jeder S_k enthaltenen $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ zu finden, muß man auf die Niggli-Tabelle S. 132ff. zurückgreifen und für jede Punkt-Symmetriegruppe S explizite prüfen, welche der 32 Symmetriegruppen in ihr enthalten sind.

Auch folgender geometrischer Weg, welcher den Unterschied zwischen den S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ deutlich hervortreten läßt, führt zu demselben Resultat. Um alle in S enthaltenen S_k aufzusuchen, können wir S im Raum isoliert betrachten und von allen übrigen Symmetrieelementen des Diskontinuums absehen, da ja in S_k keines der übrigen Symmetrieelemente enthalten sein darf. Nunmehr kann die Bestimmung von S_k leicht explizite durchgeführt werden, indem alle Punktsymmetrieelemente von S räumlich gemäß der Niggli-Tabelle, l. c. S. 132 konstruiert und die Punkt-Symmetriegruppen aller möglichen Partikellagen in dieser Figur, gemäß (2) der ersten Mitteilung direkt abgelesen werden.

Liegt nämlich eine Partikel der P.G.$_s$ auf keinem der Punktsymmetrieelemente von S, also in allgemeiner Lage, so wird sie auch von keinem der Symmetrieelemente von S in sich selbst übergeführt, ihre Punkt-Symmetriegruppe $S_1 = C_1$.

Liegt ferner eine andere Partikel auf einem oder mehreren der Punktsymmetrieelemente von S, so ist ihre Punkt-Symmetriegruppe S_k gleich der Gruppe von Punktsymmetrieelementen von S, auf welchen die Partikel liegt.

Wollen wir alle Punkt-Symmetriegruppen S_k feststellen, welche in S enthalten sind, so haben wir nur nach obigem Schema systematisch vorzugehen und zuerst eine Partikel zu betrachten, die auf keinem, dann eine Partikel, die auf einem, 2, 3 usw. Punktsymmetrieelemente der S liegt und ihre Punkt-Symmetriegruppe S_k abzulesen. Da jede Punkt-Symmetriegruppe S nur eine kleine endliche Anzahl Symmetrieelemente enthält, so ist nach wenigen Schritten das Verfahren beendet; man erhält dabei für jede Punkt-Symmetriegruppe S alle und nur die in Tabelle 5 fett gedruckten S_k.

Will man alle in S enthaltenen Symmetriegruppen also alle S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ finden, so kann man folgendermaßen vorgehen.

Man konstruiert zunächst wieder räumlich isoliert die Punkt-Sym-

metriegruppe S und läßt nun auf ein unsymmetrisches Partikel $P_{C_1}^{(1)}$, in allgemeiner Lage C_1, die Punkt-Symmetriegruppe S wirken, dabei entsteht aus $P_{C_1}^{(1)}$ eine Partikelgruppe $\sum_{v=1}^{v=m_{C_1}^{(S)}} P_{C_1}^{(v)}$, wobei $m_{C_1}^{(S)}$ durch Tabelle 1 der ersten Mitteilung gegeben ist.

Betrachtet man nun alle Kombinationen erster, zweiter . . . $m_{C_1}^{(S)}$ter Klasse dieser $m_{C_1}^{(S)}$ Partikeln und sucht die Symmetriegruppe jeder dieser Kombinationen auf, so erhält man alle in S enthaltenen Σ, also alle S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$.

Die Bedeutung dieser Systematik für das Diskontinuum im allgemeinen erkennt man am besten durch einen Blick auf die Niggli-Tabelle S. 404 ff.

Sucht man dort die in jeder Kristallklasse S alle möglichen Symmetriebedingungen einer Punktlage auf, so erhält man nur die in obiger Tabelle als S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ angegebenen.

Berücksichtigt man noch, daß die Symmetriegruppe der Kristallklasse aus jedem Raumsystem der Kristallklasse S dadurch abgeleitet werden kann, daß man im Raumsystem die Translationsperioden gegen Null konvergieren läßt und so das Diskontinuum in ein Scheinkontinuum überführt, wobei je eine isomorphe Parallelschar von Gittersymmetrieelementen des Diskontinuum in ein Punktsymmetrieelement von S zusammenfällt, so kann man sich umgekehrt jede Symmetriegruppe S einer Kristallklasse in die in ihr enthaltenen Symmetriegruppen aufgespalten und zum Diskontinuum auseinander gezogen denken; in der Tat läßt sich auf diese Weise aus den 32 Kristallklassen die Systematik der 230 Raumgruppen in neuer Form ableiten, doch soll hier darauf nicht näher eingegangen werden, und es sei nur bemerkt, daß das Problem alle Symmetriebedingungen aufzusuchen, welche einer Punktlage im Diskontinuum einer Raumgruppe R.G. der Kristallklasse S zukommen können, mit dem hier behandelten Problem, alle Symmetriegruppen Σ aufzusuchen, welche in S enthalten sind, wesentlich identisch ist.

2. Sind A_1 und A_2 zwei strukturell gleichwertige Partikeln derselben P.G.$_S$, so muß die Decktransformation D_{12}, welche A_1 in A_2 überführt, nach (5), zur Punkt-Symmetriegruppe S gehören; die P.G.$_S$ kann also von allen mit einer Partikel A_1 strukturell gleichwertigen Partikeln nur diejenigen enthalten, welche aus A_1 durch ein Symmetrieelement von S abgeleitet werden können, andererseits müssen aber alle zu S gehörigen Decktransformationen gemäß (3) A_1 in Partikeln überführen, welche zu P.G.$_S$ gehören.

Die Gesamtheit der in P.G.$_S$ enthaltenen, mit A_1 strukturell gleichwertigen Partikeln, wird also von allen und nur den Symmetrie-Elementen von S in sich übergeführt; es folgt somit aus (1)

Die Gesamtheit, der in einer P.G.$_S$, mit der Punkt-Symmetriegruppe S enthaltenen strukturell gleichwertigen Partikeln, bildet eine homogene Partikelgruppe p.g.$_S$ mit der Punkt-Symmetriegruppe S. (27)

3. Es sei S die Punkt-Symmetriegruppe einer P.G.$_S$, ferner S_k die Punkt-Symmetriegruppe einer P.G.$_{S_k}$, welche in P.G.$_S$ enthalten ist, so daß jede Partikel A von P.G.$_{S_k}$ gleichzeitig eine Partikel von P.G.$_S$ ist; wir fragen nun nach der Beziehung zwischen S und S_k und überlegen dazu folgendes:

Jede Decktransformation s_k von S_k führt nach (3) A in eine Partikel A' derselben P.G.$_{S_k}$ über, und da sowohl A wie auch A' als Partikel von P.G.$_{S_k}$ gleichzeitig Partikeln von P.G.$_S$ sein müssen, so führt s_k mindestens zwei Partikeln derselben P.G.$_S$ ineinander und daher nach (5) die ganze P.G.$_S$ in sich selbst über; jedes s_k ist also auch eine Decktransformation von S und die Punkt-Symmetriegruppe S_k ist somit in der Punkt-Symmetriegruppe S ganz enthalten. Berücksichtigen wir nun, daß an der ganzen Überlegung nichts geändert wird, wenn die ganze P.G.$_{S_k}$ nur aus der einen Partikel A besteht und daß die Tabellen 2 und 3 der ersten Mitteilung die Beziehungen angeben, welche erfüllt sein müssen, damit S_k in S enthalten ist, so folgt:

Eine Partikelgruppe P.G.$_S$ mit der Punkt-Symmetriegruppe S enthält nur solche Partikeln A_{S_k} und Partikelgruppen P.G.$_{S_k}$, deren Punkt-Symmetriegruppen S_k in S enthalten sind, d. h. deren S_k und S den in Tabelle 2 und 3 der ersten Mitteilung gegebenen Beziehungen genügen. (29)

4. Es sei $A^{(1)}_{S_k}$ eine Partikel der P.G.$_S$ und S_k die Punkt-Symmetrie- oder Deckgruppe der Partikel $A^{(1)}_{S_k}$, dann besteht die homogene Partikelgruppe p.g.$_S$ in P.G.$_S$, welche $A^{(1)}_{S_k}$ enthält nach (28) aus allen und nur den Partikeln, deren Lage aus $A^{(1)}_{S_k}$ durch Wirkung der Punkt-Symmetriegruppe S abgeleitet werden kann. Jede Partikellage A_{S_k} wird nun durch alle und und nur die Decktransformationen von S_k in sich übergeführt; führen nun diese Decktransformationen von S_k einen Punkt A_{C_1} in allgemeiner Lage in $m^{(S_k)}_{C_1}$-Punkte über, so bilden diese $m^{(S_k)}_{C_1}$-Punkte A_{C_1} nach (27) eine homogene Punktgruppe p.g.$_S$ und A_{S_k} kann als ihr Deckpunkt angesehen werden.

Andererseits führen die Decktransformationen von S den Punkt A_{C_1} in $m_{C_1}^{(S)}$ Lagen über und es bilden diese $m_{C_1}^{(S)}$ Punkte A_{C_1} nach (27) eine homogene Punktgruppe p.g.$_S$; diese muß A_{C_1} sowie alle durch die Punkt-Symmetriegruppe S_k aus A_{C_1} abgeleiteten Punkte also die ganze Punktgruppe p.g.$_{S_k}$ enthalten, da alle Symmetrieelemente von S_k nach (29) auch Symmetrieelemente von S sind; berücksichtigen wir nun, daß jede Decktransformation von S, welche nicht gleichzeitig eine Decktransformation von S_k ist, die aus A_{C_1} durch Wirkung von S_k abgeleitete p.g.$_{S_k}$ in eine p.g.$'_{S_k}$ überführt, welche nach (3) mit der p.g.$_{S_k}$ keinen Punkt gemeinsam hat, so folgt nach (25), daß die p.g.$_{S_k}$ und somit auch ihr Deckpunkt A_{S_k} so oft in der p.g.$_S$ enthalten ist als der Quotient

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{C_1}^{(S)}}{m_{C_1}^{(S_k)}} \text{ angibt.}$$

5. Es sei M_1 eine beliebige Summe homogener Partikelgruppen p.g.$_{Sl}$ derselben Punkt-Symmetrie- bzw. Deckgruppe S, sodaß

$$M_1 = \sum_{l=1}^{l=l_1} \text{p.g.}_{Sl} \text{ ist,}$$

ferner sei

P_S die allgemeine Punktlage im Symmetriegebiet σ von S, dann führt wegen (3) einerseits jede Decktransformation D von S jede p.g.$_{Sl}$, somit auch ihre Summe M_1 nur in sich über und andererseits führt jede Decktransformation D' des Diskontinuums, welche nicht zu S gehört jede p.g.$_{Sl}$ in eine p.g.$'_{Sl}$ über, welche mit p.g.$_{Sl}$ keine Partikel gemeinsam hat; die Summe M_1 der p.g.$_{Sl}$ geht dann durch jede D' in eine Summe M_1' der p.g.$'_{Sl}$. Um nun zu entscheiden, wann M_1 eine P.G.$_S$ ist, haben wir gemäß (1) zu untersuchen, wann M_1 und M_1' eine Partikel gemeinsam haben können.

Es sei

p.g.$_{S1}^{(1)}$ und p.g.$_{S2}^{(1)}$ zwei beliebige p.g.$_{Sl}$,

p.g.$_{S1}^{(\nu)}$ und p.g.$_{S2}^{(\nu)}$ die mit p.g.$_{S1}^{(1)}$ bzw. p.g.$_{S2}^{(1)}$ im Diskontinuum strukturell gleichwertigen, ferner sei

$P_1^{(1)}$ eine beliebige Partikel aus p.g.$_{S1}^{(1)}$

$P_2^{(1)}$ eine beliebige Partikel aus p.g.$_{S2}^{(1)}$

dann stehen nur zwei Möglichkeiten zur Diskussion:

a) Es gibt unter den homogenen Partikelgruppen p.g.$_{Sl}$ mindestens zwei, sie seien mit p.g.$_{S1}^{(1)}$ und p.g.$_{S2}^{(1)}$ bezeichnet, derart, daß eine Par-

tikel der einen also $P_1^{(1)}$ mit einer Partikel der anderen $P_2^{(1)}$ strukturell gleichwertig ist.

b) Es gibt unter den p.g.$_{Sl}$ keine zwei, welche die unter a) gegebene Eigenschaft haben, so daß, wie immer man aus ihnen p.g.$_{S1}$ und p.g.$_{S2}$ herausgreift $P_1^{(1)}$ strukturell ungleichwertig ist mit $P_2^{(1)}$.

α) $P_1^{(1)}$ und $P_2^{(1)}$ sind strukturell gleichwertig: es gibt dann eine Decktransformation D'_{12} des Diskontinuums, welche eine Partikel $P_1^{(1)}$ aus p.g.$_{S1}^{(1)}$ in eine nicht zur p.g.$_{S2}^{(1)}$ gehörige Partikel $P_2^{(1)}$ überführt; wegen (5) kann daher D_{12} nicht zu S gehören und muß die p.g.$_{S2}^{(1)}$ in eine p.g.$_{S1}^{(2)}$ überführen, welche mit der p.g.$_{S1}^{(1)}$ keine Partikel gemeinsam hat; lassen wir nun D_{12} auf M_1 wirken, so wird M_1 in ein M_2 übergeführt, welche mit M_1 die Partikeln $P_2^{(1)}$ gemeinsam hat, denn $P_2^{(1)}$ ist als Partikel von p.g.$_{S2}^{(1)}$ in M_1 und als Partikel von p.g.$_{S1}^{(2)}$ in M_2 enthalten; wegen (1) ist dann M_1 keine Partikelgruppe.

β) $P_1^{(1)}$ und $P_2^{(1)}$ sind strukturell ungleichwertig. Jede Decktransformation D' des Diskontinuums, welche nicht zu S gehört, führt dann p.g.$_{S1}^{(1)}$ in eine p.g.$_{S1}^{(v)}$ über, welche weder mit p.g.$_{S1}^{(1)}$ noch wegen b) mit einer p.g.$_{Sl}^{(v)}$ (für $l \neq 1$) eine Partikel gemeinsam haben kann; da für jede p.g.$_{Sl}^{(1)}$ (für $l = 1, 2 \ldots l \ldots l_1$) dasselbe wie für p.g.$_{S1}^{(1)}$ gilt, so folgt, daß auch M_1 und die durch D' aus ihr abgeleitete M'_1 keine Partikel gemeinsam haben können, M_1 ist also nach (1) selbst eine P.G.$_S$.

Schreibt man die Gleichung

$$M_1 = \sum_{l=1}^{l=l_1} \text{p.g.}_{Sl}$$

ausführlicher, indem man berücksichtigt, daß jede p.g.$_{Sl}$ aus $m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{C_1}^{(S)}}{m_{C_1}^{(S_k)}}$ strukturell gleichwertigen Partikeln $P_{S_{kl}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots m_{S_k}^{(S)}$) besteht, deren S_k in S, nach (40), enthalten sein müssen, so ergibt sich

$$M_1 = \sum_{l=1}^{l=l_1} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_{kl}}^{(v)}$$

wobei die erste Summation zufolge den Überlegungen a) und b) über alle und nur strukturell ungleichwertige Partikeln $P_{S_{kl}}$ erstreckt werden darf, w. z. b. w.

6. Der Beweis wird genau wie in der Anmerkung 3 geführt, nur daß an die Stelle von S jetzt Σ tritt.

7. Läßt man auf eine P.G.$_{\Sigma 1}^{(1)}$ im Diskontinuum eine Symmetriegruppe Σ, welche Σ_1 enthält, wirken, und bezeichnet die Gesamtheit der dadurch entstandenen P.G.$_{\Sigma 1}^{(v)}$ für ($v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\Sigma 1}^{(\Sigma)}$) mit M_1, so wird M_1 durch alle Decktransformationen D von Σ nur in sich und durch jede nicht zu Σ gehörige D' in eine M'_1 übergeführt, welche mit M_1 keine Partikel gemeinsam hat, da die P.G.$'^{(v)}_{\Sigma 1}$ von M'_1 mit keinem der P.G.$_{\Sigma_1}^{(v)}$ eine Partikel gemeinsam haben können. Somit ist gezeigt, daß M_1 eine P.G.$_{\Sigma}$ ist, welche die P.G.$_{\Sigma 1}^{(1)}$ enthält, w. z. b. w.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine vollständige Systematik für alle in einem Kristall dynamisch definierten Atomgruppen, Dynaden genannt, abgeleitet.

2. Es wurden Tabellen angegeben, welche gestatten alle Atomgruppen des Kristalls bei gegebenem Gitter direkt abzulesen.

Herrn Prof. A. Reis, Herrn Dr. M. Polanyi und Herrn Dr. H. Mark, welche die Arbeit in Diskussionen mit dem Verfasser gefördert haben, sowie Herrn Prof. R. O. Herzog in dessen Institut ich einen Teil dieser durchführen durfte, möchte ich hiermit meinen besten Dank aussprechen. Herrn Prof. P. Niggli, dessen Werken ich die meiste Anregung zur Ableitung des obigen Tabellenwerkes verdanke, bin ich auch für einen wichtigen Rat bei der Korrektur zu Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft und der van't Hoff-Stiftung bin ich für die zur Durchführung der Arbeiten bewilligten Mittel zu besonderem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 17. April 1925.

IV. Über die Gitterstruktur des Äthans und des Diborans.

Von

H. Mark und **E. Pohland** in Berlin-Dahlem.

(Mit 2 Textfiguren.)

Über die chemische Strukturformel des Diborans (B_2H_6), dessen Analysenformel und Molekulargewicht die Annahme eines vierwertigen Boratomes zu fordern scheinen, hat man bisher nur ungewisse Aufschlüsse zu erhalten vermocht.

In der folgenden Untersuchung haben wir getrachtet, durch die vergleichende Strukturanalyse des C_2H_6 und des B_2H_6 neues Material zur Aufklärung dieser Frage zu erbringen.

1. Äthan.

Das verwendete Äthan wurde aus Zinkäthyl und Wasser hergestellt und durch wiederholte fraktionierte Kondensation mit flüssiger Luft in der Stockschen Vacuumapparatur[1]) gereinigt; seine Tensionen stimmten mit denjenigen von reinstem Äthan[2]) überein.

Bestimmung des Elementarkörpers. Die optische Untersuchung des kristallisierten Äthans durch W. Wahl[3]) hat ergeben, daß die Doppelbrechung nach verschiedenen Richtungen sehr verschieden ist und daß Kristallfelder auftreten, die isotrop bleiben. Diese Tatsache, sowie das Vorhandensein rhomboedrischer Spaltbarkeit läßt darauf schließen, daß die Kristalle dem hexagonalen System angehören[4]).

Es wurden zunächst Debye-Scherrer-Diagramme mit drei verschiedenen Strahlungen (*Cu*, *Fe*, *Zn*) aufgenommen, deren Ergebnisse in den ersten beiden Spalten der Tabelle 1 enthalten sind. Hierauf wurde versucht,

---

1) A. Stock, B. **54**, 142 (1921) (A).

2) A. Stock, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1923, 354.

3) W. Wahl, Phys. Zeitschr. **88**, 133 (1914).

4) Diese Ergebnisse von W. Wahl konnten wir in einer optischen Voruntersuchung bestätigen.

Tabelle 1[1]).

Debye-Scherrer-Diagramm mit *Zn*-Strahlung $\lambda = 1{,}44$ Å.

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0086_1\, h^2 + 0{,}0259\, k^2 + 0{,}0077_2\, l^2$$

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität geschätzt	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnlich hexagonal
20,2	10° 06′	0,174	schw.	0,175	002	002
21,6	10 48	0,187	m. st.	0,185	200	010
24,0	12 00	0,207	st.	0,205	201	101
29,4	14 42	0,255	schw.	0,255	202	102
38,6	19 18	0,330	s. st.	{0,322 0,320	020 203	110 103
41,4	20 42	0,354	m. st.	0,350	004	004
43,0	21 30	0,366	schw.	0,372	022	112
44,2	22 06	0,375	schw.	0,377	400	020
45,4	22 42	0,386	schw.	0,381	401	021
47,0	23 30	0,397	schw.	0,396	204	104
49,0	24 30	0,415	schw.	{0,412 0,416	402 023	022 113
55,0	27 30	0,461	s. schw.	0,455	403	023
56,6	28 18	0,474	schw.	0,476	024	114
62,4	30 13	0,518	s. schw.	0,511	404	204
67,0	33 30	0,552	s. schw.	0,556	600	300

Debye-Scherrer-Diagramm mit *Cu*-Strahlung $\lambda = 1{,}54$ Å.

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0098_5\, h^2 + 0{,}0295\, k^2 + 0{,}0088_0\, l^2$$

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität geschätzt	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnlich hexagonal
21,7	10° 50′	0,188	schw.	0,187	002	002
23,0	11 30	0,199	m. st.	0,200	200	010
26,8	13 24	0,230	st.	0,223	201	101
31,3	15 40	0,270	schw.	0,272	202	102
39,4	10 45	0,339	s. st.	{0,344 0,345	020 203	110 103
43,8	21 50	0,372	m. st.	0,374	004	004
46,0	23 00	0,391	schw.	0,392	022	112
37,4	23 45	0,403	schw.	0,400	400	020
48,2	24 06	0,408	s. schw.	0,409	401	201
50,0	25 00	0,421	s. schw.	0,424	204	104
52,0	26 00	0,438	s. schw.	{0,440 0,444	402 023	202 113

1) Die verwendeten *K*-Strahlungen wurden derart gefiltert (mit *Cu*, *Ni* und *Ti*), daß die β-Linie nur mit äußerst geringer Intensität vorhanden war; die β-Linie trat daher nur von der Reflexion (200) auf und auch hier fast unmerklich schwach.

Debye-Scherrer-Diagramm mit *Cr*-Strahlung $\lambda = 2{,}28$ Å.

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0217\,h^2 + 0{,}0650\,k^2 + 0{,}0194\,l^2$$

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität geschätzt	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnlich hexagonal
32,2	16° 06′	0,277	schw.	0,278	002	002
34,3	17 12	0,296	m. st.	0,294	200	100
38,4	19 12	0,328	st.	0,326	201	101
48,8	24 24	0,413	schw.	0,406	202	102
60,6	30 18	0,504	s. st.	0,510	020	110

die erhaltenen Interferenzstreifen durch eine hexagonale quadratische Form wiederzugeben. Die kleinste Basiszelle, welche eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergab, hatte die Kantenlänge $a = 7{,}74$ Å, $b = 4{,}46$ Å, $c = 8{,}19$ Å, das Verhältnis $a:b$ beträgt — wie es im hexagonalen System sein muß — $\sqrt{3}:1$; das Achsenverhältnis $c:b$ ist 1,84. Da einzelne Kristallindividuen nicht zur Verfügung standen, konnte eine direkte Vermessung der Identitätsperioden nicht durchgeführt werden; die Möglichkeit, daß der wahre Elementarkörper ein Vielfaches des hier angegebenen ist, läßt sich also nicht ausschließen, ebenso gelang es nicht, die Diagramme mit einer größeren Genauigkeit als etwa 3% zu vermessen, so daß die oben angeführten Zahlen nur mit dieser Genauigkeit gelten.

Die orthohexagonalen quadratischen Formen der Basiszelle lauten für die drei verwendeten Strahlungen:

$$CuK_\alpha\,\lambda = 1{,}54;\ \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0098_5\,h^2 + 0{,}029_5\,k^2 + 0{,}0088_0\,l^2,$$

$$ZnK_\alpha\,\lambda = 1{,}43;\ \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0086_1\,h^2 + 0{,}025_9\,k^2 + 0{,}0077_2\,l^2,$$

$$CrK_\alpha\,\lambda = 2{,}29;\ \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}021_7\,h^2 + 0{,}065_0\,k^2 + 0{,}019_4\,l^2;$$

mit ihnen sind die in der fünften Spalte der Tabelle 1 enthaltenen $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte berechnet.

Die Dichte des festen Äthans beim Schmelzpunkt bestimmten wir zu 0,694; aus diesem Wert, dem Molekulargewicht, dem Volumen des Elementarkörpers und der Loschmidtschen Zahl ergibt sich die Anzahl der im Elementarkörper enthaltenen Molekeln C_2H_6 zu 3,96; dies stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der ganzen Zahl 4 überein; die orthohexagonale Basis enthält also vier Molekeln; die gewöhnlich hexagonale Basis zwei.

Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen. Da die Kristallklasse des Äthans unbekannt ist, kommen zunächst alle hexagonalen Raumgruppen für die Lokalisierung der Atome in Frage. Eine Einschränkung läßt sich hier durch die Annahme[1]) erzielen, daß die beiden Äthanmolekeln der gewöhnlich hexagonalen Basis kristallographisch gleichwertig sind und daß dasselbe auch für die vier C-Atome und für die zwölf H-Atome gilt. Es kommen also nur jene Raumgruppen in Frage, die zwei-, vier- und zwölfzählige Lagen besitzen und in welchen die Eigensymmetrie der zweizähligen Lage nicht höher ist, als die maximale geometrische Symmetrie, welche man der Äthanmolekel erteilen kann (D_{3h}, D_{3d}). Es sind dies: D_{3h}^2, D_{3h}^3, D_{3h}^4, C_{6v}^3, C_{6h}^1, C_{6h}^2, D_6^6, D_{6h}^1, D_{6h}^3 und D_{6h}^4. Für die vierzählige Lage gibt es in diesen Gruppen folgende Möglichkeiten[2]):

$0\,0\,0,\ 0\,0\,p,\ 0\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,0\,p+\frac{1}{2}$ in $D_{3h}^2,\ D_{3h}^4,\ C_{6h}^2,\ D_6^6,\ D_{6h}^3,\ D_{6h}^4$

$0\,0\,0,\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2},\ 0\,0\,p,\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,p+\frac{1}{2}$ in $D_{3h}^4,\ D_6^6,\ C_{6h}^2,\ D_{6h}^4$

$0\,0\,0,\ 0\,0\,p,\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0,\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,p$ in $D_{3h}^3,\ C_{6h}^1,\ D_6^1,\ D_{6h}^1$

$0\,0\,0,\ 0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0,\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}$ in $C_{6v}^3,\ D_{6h}^3,\ C_{6v}^2,\ D_{6h}^2$.

In eine dieser Lagen müssen die C-Atome so gebracht werden, daß die gefundenen Intensitäten richtig herauskommen.

Die erste Lage ist hierfür ungeeignet, gleichgültig wie man den Parameter p wählt, denn nach ihr verschwinden alle Ebenen, deren letzter Index eine ungerade Zahl ist, während in den Diagrammen

Tabelle 2.

Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnl. hexagonal	Strukturfaktor der Anordnung 2	$\|S\|^2$ berechnet für				
			$u=0$	$u=0,100$	$u=0,125$	$u=0,143$	$u=0,167$
200	010	1	1	1	1	1	1
002	002	$4\cos 4\pi u$	16	1,54	0	0,81	4
201	101	$(1-i\sqrt{3})\cos 2\pi u$	4	2,56	2	1,55	4
202	102	$(1+i\sqrt{3})\cos 4\pi u$	4	0,38	0	0,20	1
203	103	$(1-i\sqrt{3})\cos 6\pi u$	4	0,38	2	3,24	4
020	110	4	16	16	16	16	16
021	111	0	0	0	0	0	0
022	112	$4\cos 4\pi u$	16	1,54	0	0,81	4
400	020	4	4	4	4	4	4
004	004	$4\cos 8\pi u$	16	10,4	16	13	4

1) Eine derartige Annahme ist durch einen großen Teil der bisherigen experimentellen Erfahrung gestützt und kann daher wohl als berechtigt gelten; ohne Hinzunahme derselben wären weitergehende Aussagen über die Gitterstruktur nicht möglich.

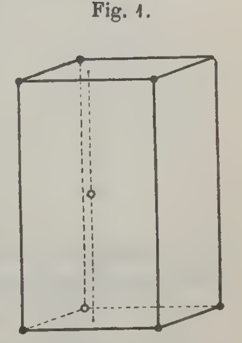
2) Vgl. etwa die Tabellen von R. W. G. Wyckoff: The results of the analytical theory of space groups. 1922.

die Reflexionen von 101, 103, 021, 113, 023 sicher beobachtet werden konnten[1]).

Die Strukturfaktoren für die wichtigsten Ebenen der zweiten Lage sind in Spalte 3 der Tabelle 2 zusammengestellt (hierbei ist $p = 2u$ gesetzt).

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, daß die Ebenen (010), (110), (111) und (020) parameterfrei sind; (111) muß fehlen, was auch tatsächlich der Fall ist; (010) und (110) müssen, — wenn man den Einfluß des Lorentzfaktors berücksichtigt — von ähnlicher Intensität sein; der Intensitätsabfall von (010) auf (020) ist normal. All diese Forderungen sind — wie ein Vergleich mit den Zahlen der Tabelle 1 zeigt — soweit erfüllt — daß es lohnend erscheint, die Parameterberechnung für diese Punktlage in extenso durchzuführen. Man erhält hierbei für $|S|^2$ die Zahlen der fünf letzten Spalten in Tabelle 2. Fügt man hierzu die gebräuchlichen Korrektionsgrößen (Lorentzfaktor, Häufigkeitszahl, Polarisationsfaktor), so findet man, daß mit einem Parameter zwischen 0,09 und 0,10 die gefundenen Intensitäten qualitativ wiedergegeben werden können. Der Abstand der beiden C-Atome des Äthanmolekels liegt in diesem Fall zwischen 1,46 und 1,64 Å, was mit den bisher bekannten Daten über den Atomradius des Kohlenstoffs in Übereinstimmung ist.

Fig. 1.



Elementarkörper des Äthans; die Punkte zeigen die Schwerpunkte der C_2H_6-Gruppe an.

Der hexagonale Elementarkörper des Äthans ist in Fig. 1 gezeichnet; die Molekelschwerpunkte bilden ein Gitter der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, welches entlang der c-Achse etwas dilatiert ist; die Äthanmolekeln liegen auf den trigonalen Achsen; der Abstand zweier C-Atome desselben Molekels beträgt etwa 1,55 Å, während der nächste Abstand zweier C-Atome, die zu verschiedenen Molekeln gehören, etwa 3,5 Å beträgt; die Molekel ist also räumlich zusammengeschlossen; die Symmetrie der C-Atome ist C_3 während die Symmetrie desjenigen Punktes, an welchem der Molekelschwerpunkt liegt, D_3, C_{3h}, D_{3h} oder D_{3d} sein kann.

Die Strukturfaktoren der Anordnungen 3 und 4 enthält Tabelle 3.

Die Anordnung 4, welche keinen Freiheitsgrad besitzt, fordert, daß (1 0 1) und (1 0 3) ausgelöscht sein müßten, was dem tatsächlichen Be-

---

1) Man muß hier allerdings berücksichtigen, daß diese Intensität auch der von den in allgemeiner Lage befindlichen H-Atomen gestreuten Strahlung zugeschrieben werden kann. Da man aber bisher noch niemals H-Atome als Beugungszentren beobachten konnte, wollen wir von der zahlenmäßigen Durchrechnung dieses Falles absehen und eine andere Lage der C-Atome annehmen.

Tabelle 3.

Indizierung	Strukturfaktor nach (3)	Strukturfaktor nach (4)
010	$+1$	$2\left(1+e^{\frac{4\pi i}{3}}\right)$
002	$4\cos 4\pi u$	4
101	$(1+i\sqrt{3})\cos 2\pi u$	0
102	$(1+i\sqrt{3})\cos 4\pi u$	$2\left(1+e^{\frac{2\pi i}{3}}\right)$
103	$(1+i\sqrt{3})\cos 6\pi u$	0
110	4	4
111	$4\cos 2\pi u$	0
112	$4\cos 4\pi u$	4
020	$(1-i\sqrt{3})$	$2\left(1+e^{\frac{8\pi i}{3}}\right)$
004	$4\cos 8\pi u$	4

fund widerspricht; beide Ebenen treten stark auf. In Anordnung 3 ist das Verhältnis der Strukturamplituden von (1 0 1) und (1 1 1) parameterfrei und beträgt $\frac{1}{2}$; $|S|^2$ ist daher $\frac{1}{4}$. Es müßte also (1 1 1) als schwache Reflexion auftreten, was aber nicht der Fall ist; im übrigen ist es in Anordnung 3 möglich, durch geeignete Wahl von u die gefundenen Intensitäten qualitativ ebensogut wiederzugeben wie mit Anordnung 2. Die Tatsache jedoch, daß auch auf einer eigens hergestellten, lange exponierten Aufnahme (111) nicht auftrat, scheint uns doch so[illegible] Anordnung (2) zu sprechen, daß wir sie als die durch die vorhandenen Versuchsergebnisse am besten gestützte Möglichkeit hinstellen möchten.

Fig. 2.

Projektion des Elementarkörpers in die Ebene $(001)^0$; die Punkte liegen in dieser Ebene selbst; die Kreuze in der Ebene $(001)^{\frac{1}{2}}$.

In Fig. 2 sind die beiden Ebenen $(001)^u$ und $(001)^{\frac{1}{2}-u}$ ineinander gezeichnet; die C-Atome der $(001)^u$-Ebene sind als Kreise, die der $(001)^{\frac{1}{2}-u}$ Ebene als Kreuze angedeutet; man sieht, daß jedes beliebig herausgegriffene C-Atom von drei nächstgelegenen so umgeben ist, daß die drei Verbindungslinien gleichwertige Strecken sind. Wendet man die Weissenbergsche[1]) Zusammengehörigkeitsformel auf unser Gitter an, so findet man, daß die größte zusammenfaßbare Gruppe im Gitter C_2H_6 ist, also mit der chemischen Molekel übereinstimmt.

1) K. Weissenberg, Berliner Habilitationsschrift 1925.

Zum späteren Vergleich mit dem Diboran seien hier die über das Äthan erhaltenen Daten nochmals zusammengestellt:

$$\left.\begin{aligned} a &= 7{,}74\ \text{Å} \\ b &= 4{,}46\ \text{Å} \\ c &= 8{,}19\ \text{Å} \\ c:b &= 1{,}84 \end{aligned}\right\} \text{ der orthohexagonalen Basis.}$$

$n = 4$ (Zahl der C_2H_6-Molekeln pro Basiszelle).

Abstand zweier C-Atome derselben Molekel = etwa 1,55 Å
Abstand der nächstliegenden C-Atome zweier benachbarter Molekel = etwa 3,5 Å
Abstand zweier benachbarter Molekelzentren = 4,5 Å
Größte geometrisch zusammenfaßbare Gruppe = C_2H_6
Volumen der Gruppe C_2H_6 im Gitter = 70,6 Å³.

Diboran (B_2H_6).

Aus dem Gemisch von Borwasserstoffen, die bei der Zersetzung von Magnesiumborid mit Salzsäure[1]) entstehen, wurde durch fraktionierte Destillation und Kondensation in der Vacuumapparatur nach Stock[2]) das B_4H_{10} rein dargestellt. Beim Erwärmen zerfällt B_4H_{10} in Wasserstoff und ein Gemenge flüchtiger und fester Borwasserstoffe, aus dem reines B_2H_6 ebenfalls durch fraktionierte Destillation und Kondensation isoliert wurde[3]).

Die Bestimmung des Elementarkörpers. Zunächst wurde auch hier eine optische Voruntersuchung der Substanz durchgeführt, welche ergab, daß hexagonale oder noch wahrscheinlicher trigonale Symmetrie[4]) vorliegt. Drei Debye-Scherrer-Diagramme mit *Zn*, *Cu* und *Fe* wurden angefertigt; sie führten unter Zugrundelegung hexagonaler (oder trigonaler) Symmetrie auf eine kleinstmögliche orthohexagonale Basiszelle mit den Kantenlängen $a = 7{,}89$, $b = 4{,}54$ und $c = 8{,}69$; das Achsenverhältnis $b:c$ beträgt hier $1:1{,}91$. Die Dichte des festen B_2H_6 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes fanden wir zu $s = 0{,}580$. Setzt man die Werte in die Gleichung

$$n = \frac{\text{Dichte} \cdot \text{Basisvolumen}}{\text{Molekulargewicht} \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}$$

ein, so erhält man $$n = \frac{0{,}580 \cdot 312}{27{,}6 \cdot 1{,}65} = 3{,}98$$

was mit der ganzen Zahl vier hinreichend übereinstimmt. Die orthohexagonale Basis enthält also vier Molekeln B_2H_6. In Tabelle 4 findet

1) A. Stock und E. Kuss, 56, 789 (1923).

2) A. Stock, 54, 142 (A), 1921.

3) A. Stock und E. Kuss, l. c. 797.

4) Herrn Dr. H. Zocher danken wir bestens für seine liebenswürdige Hilfe bei der optischen Untersuchung.

man die mit den obigen Achsenlängen errechneten Werte den experimentell gefundenen gegenübergestellt.

Tabelle 4.

Debye-Scherrer-Diagramm mit *Zn*-Strahlung $\lambda = 1{,}43_5$ Å

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0083\, h^2 + 0{,}0250\, k^2 + 0{,}00680\, l^2$$

2 *e* in mm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität geschätzt	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnlich hexagonal
18,8	9° 24′	0,163	schw.	0,165	002	002
21,0	10 30	0,184	m. st.	0,182	200	100
23,4	11 42	0,201	m. st.	0,200	201	101
28,2	14 6	0,244	s. schw.	0,246	202	102
35,2	17 30	0,301	s. schw.	0,307	203	103
37,2	18 36	0,319	schw.	0,316	020	110
39,6	19 48	0,338	schw.	0,330	004	004
42,2	21 6	0,359	m. st.	0,365	400	020
43,4	21 42	0,370	schw.	0,374	401	021
44,6	22 20	0,380	schw.	0,378	204	104
47,2	23 36	0,400	schw.	0,400	402	022
47,7	23 50	0,404	s. schw.	0,403	023	113
51,6	25 48	0,435	schw.	0,440	403	023
53,7	26 50	0,450	s. schw.	0,447	205	105
54,8	27 24	0,460	schw.	0,458	024	114
60,0	30 0	0,500	s. schw.	0,494	404	204
62,2	31 6	0,516	schw.	0,526	206	106
66,0	33 0	0,545	s. schw.	0,547	405	205

Debye-Scherrer-Diagramme mit *Fe*-Strahlung $\lambda = 1{,}94$ Å

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0150\, h^2 + 0{,}0454\, k^2 + 0{,}0124\, l^2$$

2 *e* in mm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität geschätzt	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnlich hexagonal
26,0	13° 0′	0,225	schw.	0,223	002	002
27,8	13 55	0,241	m. st.	0,245	200	100
31,2	15 36	0,268	m. st.	0,269	201	101
38,3	19 10	0,328	schw.	0,332	202	102
50,0	25 00	0,421	s. schw.	0,415	203	103
51,0	25 30	0,430	m. st.	0,424	020	110
52,8	26 24	0,445	schw.—m.st.	0,446	004	004
59,3	29 40	0,494	st.	0,490	400	020
61,0	30 30	0,507	s. schw.	0,503	401	021
62,2	31 6	0,516	schw.	0,506	204	104
66,0	33 0	0,544	schw.	0,539	402	022

Debye-Scherrer-Diagramm mit *Cu*-Strahlung $\lambda = 1{,}54$ Å

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0095\, h^2 + 0{,}028_5\, k^2 + 0{,}0078\, l^2$$

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität geschätzt	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung orthohexagonal	Indizierung gewöhnlich hexagonal
20,3	10° 10′	0,177	schw.	0,178	002	002
22,3	11 10	0,194	schw.	0,195	200	100
25,6	12 45	0,218	m. st.	0,215	201	101
31,5	15 45	0,269	schw.	0,264	202	102
33,9	17 0	0,292	s. schw.	0,310	203	103
39,4	19 40	0,336	schw.	0,356	004	004
				0,333	020	110
46,7	23 20	0,396	st.	0,392	400	020
47,6	23 45	0,401	schw.	0,399	401	021
				0,403	204	104
50,0	25 0	0,423	schw.	0,427	402	022
				0,429	023	113
54,3	27 10	0,459	schw.	0,463	403	023
58,8	29 25	0,490	schw.	0,487	205	105
				0,489	024	114
63,4	31 40	0,525	s. schw.	0,528	404	204
69,3	34 40	0,568	schw.	0,565	206	106
73,4	36 40	0,598	schw.	0,590	405	205
				0,605	602	302
81,3	40 35	0,649	s. schw.	0,649	207	107
85,0	42 30	0,676	s. schw.	0,675	040	220
93,4	46 35	0,727	s. schw.	0,728	208	180
102,6	51 20	0,780	s. schw.	0,786	800	400

Die β-Linien der verwendeten *K*-Serien waren durch geeignete Filtrierung entfernt worden, so daß in den Diagrammen lediglich die α-Linien berücksichtigt zu werden brauchten.

Bestimmung der Raumgruppen und der Atomlagen. Aus dem bisherigen geht hervor, daß der hexagonale Elementarkörper vier Boratome und zwölf *H*-Atome enthält. Da die Kristallklasse unbekannt ist, müßten alle hexagonalen Raumgruppen in die Diskussion einbegriffen werden, was zu einer großen Zahl von Anordnungsmöglichkeiten führt. Wir wollen daher hier[1]) die Einschränkung machen, daß die vier *B*- und die zwölf *H*-Atome kristallographisch gleichwertige Lagen einnehmen, so daß nur Raumgruppen in Frage kommen, welche vier- und zwölfzählige Punktlagen besitzen. Es sind dies dieselben Gruppen wie beim

1) Über das Vorhandensein einer zweizähligen Lage (wie beim Äthan) wollen wir hier keine Voraussetzung einführen, weil man nicht weiß, ob im Gitter das B_2H_6-Molekel ebenso erkennbar ist wie im Gas, sondern vielmehr gerade über diesen Punkt Auskunft erhalten will.

Äthan. Die möglichen vierzähligen Lagen sind also die auf S. 106 für die C-Atome des Äthans angegebenen und ein Vergleich der experimentell gefundenen Intensitäten (Tabelle 1 und 4 vierte Spalte) läßt erkennen, daß in beiden Fällen eine sehr ähnliche Anordnung besteht. Die Strukturfaktoren der B-Atome der wichtigsten Ebenen in Anordnung 2 sind identisch mit den in Tabelle 2 für die C-Atome angegebenen. Um die gefundenen Intensitäten wiederzugeben, muß man hier dem Parameter u einen Wert zwischen 0,100 und 0,110[1]) erteilen.

Die vorliegenden Versuchsdaten lassen sich also am besten durch eine Atomanordnung wiedergeben, welche weitgehende Analogie mit der des Äthans zeigt.

Um diese Ähnlichkeit recht augenfällig zu machen, wollen wir die auf S. 109 über das Äthan gewonnenen Ergebnisse hier den beim B_2H_6 erhaltenen gegenüberstellen.

C_2H_6		B_2H_6	
	$a = 7{,}74$		$a = 7{,}89$
	$b = 4{,}46$		$b = 4{,}54$
	$c = 8{,}19$		$c = 8{,}69$
	$c:b = 1{,}84$		$c:b = 1{,}91$
	$n = 4$		$n = 4$
C-C (derselben Molekel)	$= 1{,}5—1{,}6$ Å	B-B (derselben Molekel)	$= 1{,}8—1{,}9$ Å
C-C (benachbarter Molekel)	$= 3{,}5$ Å	B-B (benachbarter Molekel)	$= 3{,}7$ Å
Abstand benachbarter Molekelzentra	$= 4{,}45$ Å	Abstand benachbarter Molekelzentra	$= 4{,}54$ Å
Größte Atomgruppe	$= C_2H_6$	Größte Atomgruppe	$= B_2H_6$
Volumen der Molekel im Gitter	$= 70{,}6$ Å^3	Volumen der Molekel im Gitter	$= 78{,}0$ Å^3

Wenn man auch aus der Gitterbestimmung über die Lage der H-Atome nichts auszusagen vermag und wenn auch hier insbesondere die Auswertung der Intensitäten ohne Berücksichtigung der H-Atome erfolgt ist, wird man doch wohl auf Grund der obigen Gegenüberstellung zu dem Schluß kommen, daß die B_2H_6-Molekel im Kristallgitter weitgehende Ähnlichkeit mit der C_2H_6-Molekel zeigt.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie
und Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Eingegangen am 20. März 1925.

1) Eine genauere Bestimmung dieser Zahl erscheint uns hier aus den experimentell gefundenen Werten nicht zulässig, um so weniger als auch die aus theoretischen Gründen bisher geforderte Proportionalität der Intensität mit $|S|^2$ neuerdings durch P. P. Ewald sehr in Frage gestellt erscheint. P. P. Ewald; Phys. Zeitschr. (1925).

V. Über Berylliumoxyd als Mineral und dessen Kristallstruktur.

Von

G. Aminoff in Stockholm.

(Mit 5 Textfiguren.)

In einem früheren Aufsatz in dieser Zeitschrift[1]) hat Verf. über die Eigenschaften einer bei Långban vorkommenden neuen chemischen Verbindung von der Zusammensetzung $NaSb(AlO_3)_2$ berichtet, welche den mineralogischen Namen Swedenborgit erhalten hat. Dabei wurde mitgeteilt, daß zusammen mit jener Verbindung weiße, hexagonale Kristalle vorkommen, welche nicht identifiziert werden konnten. Bei der chemischen Untersuchung zeigte es sich, daß dieses Mineral in Säuren unlöslich war, sowie daß es nicht möglich war, es mit Alkalikarbonat aufzuschließen. Durch Schmelzung mit Kaliumbisulfat konnte das Mineral indessen in Lösung gebracht werden, wobei sich sein Hauptbestandteil als Beryllium erwies. Die quantitative Analyse, die Dr. phil. G. K. Almström nachher die Liebenswürdigkeit hatte zu machen, ergab folgendes Resultat:

Dichte	3,017
BeO	98,02
CaO	1,03
BaO	0,55
MgO	0,07
MnO	Spuren
Sb_2O_5	0,29
Al_2O_3	0,14
Glühverlust	0,85
	100,68

---

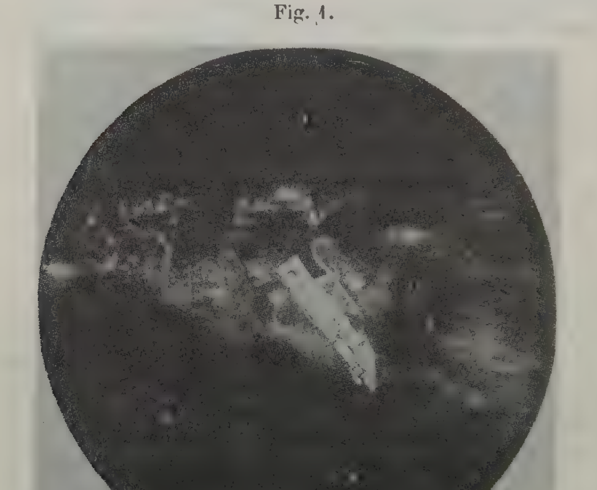
1) Siehe diese Zeitschr. **60**, 262.

Das Mineral besteht also aus *BeO* mit einem geringen Gehalt von *Ca*, *Ba* und *Mg*. Die geringen Mengen von Sb_2O_5 und Al_2O_3 rühren mit aller Wahrscheinlichkeit von einer Verunreinigung durch Swedenborgit in der analysierten Probe her.

Kristallform.

Die Kristalle des Minerals sind hexagonal und zeigen die Kombination eines hexagonalen Prismas mit Basis. Es wurde nur ein Kristall mit

Fig. 1.



Kristall von Bromellit.

Terminalflächen beobachtet, und diese waren nur an der einen Basisfläche ausgebildet. Drei Flächen mit ziemlich guten Reflexen bildeten folgende Winkel mit der Basis:

$$\varrho = 61^\circ 52'$$
$$= 62\ 04$$
$$= 62\ 04$$

Aus dem Durchschnitt, 62° 00′, wurde berechnet:

$$c_{10} = c : a = 1{,}6288$$
$$p_0 = 1{,}8808$$

Wenn die auftretende Pyramide als Grundpyramide bezeichnet wird, so sind die beobachteten Formen also $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}1\}$. Eine

Andeutung zu rhomboedrischer Ausbildung der Pyramide wurde nicht beobachtet. Dagegen zeigte dieser Kristall bei Bestäubung mit Schwefel und Mennig deutlich Pyroelektrizität. Das Mineral gehört demnach der dihexagonal-pyramidalen Klasse (C_{6v}) an, und ist isomorph mit Zinkit. Die oben berichteten Beobachtungen der Kristallographie des natürlichen Berylliumoxyds stimmen gut mit denen von Mallard[1]) an synthetischem *BeO* gemachten überein. Aus seinen Messungen berechnete er das Achsenverhältnis 1,6305. Eine Angabe betreffs der Hemimorphie des Minerals kommt dagegen bei Mallard nicht vor.

Kohäsion.

Die Härte des Minerals ist sehr groß, etwa 9. Eine deutliche Spaltbarkeit // $\{10\bar{1}0\}$ ist vorhanden. Dagegen konnte, im Gegensatz zu Zinkoxyd, keine basische Spaltbarkeit, wenigstens nicht mit Sicherheit, festgestellt werden.

Optische Eigenschaften.

Das Mineral ist optisch einachsig mit positivem Zeichen. Die Brechungskoeffizienten wurden mit dem Refraktometer bestimmt:

$$\varepsilon = 1{,}733$$
$$\omega = 1{,}719$$

Es sind das genau dieselben Zahlen, wie sie Mallard (l. c.) angegeben hat.

Kristallstruktur.

Betreffs der Kristallstruktur des Berylliumoxyds liegen Mitteilungen von Gerlach[2]) und McKeehan[3]) vor. Diese beiden Verff. gründen ihre Bestimmungen nur auf Messungen von Pulverphotogrammen. Gerlach schreibt dem Berylliumoxyd eine Struktur vom Chlornatriumtyp zu, während McKeehans Ergebnis eine Struktur vom Zinkoxydtyp ist. Eine erschöpfende, auf den experimentellen Daten basierte Strukturdiskussion findet sich jedoch bei keinem dieser Verff. Wegen der Unvollständigkeit der früheren Bestimmungen hat Verf. gemeint, daß es nicht ohne Interesse sein dürfte, eine neue Strukturbestimmung vorzunehmen, besonders da das natürliche Berylliumoxyd Material bot für die Darstellung von Drehphotogrammen und damit zu einer eindeutigen Bestimmung der Dimensionen des Elementarvolumens.

---

1) Ann. d. Mines **12**, 427 u. 460 (1887). Auszug dieser Zeitschr. **15**, 650 (1889).
2) Zeitschr. f. Physik **9**, 184.
3) Proceedings of the Nat. Acad. of Sciences **8**, 270 (1922).

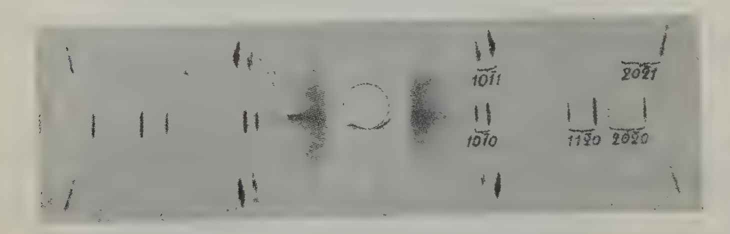
Die experimentellen Daten, von denen Verf. ausging, sind Drehphotogrammen um [$10\bar{1}0 : 01\bar{1}0$] und [$0001 : 10\bar{1}0$] sowie Pulverphotogrammen entnommen. Sämtliche Photogramme sind der *Fe*-Strahlung exponiert worden.

Da *BeO* zur dihexagonal-pyramidalen Klasse gehört, kommt als Translationsgruppe nur Γ_h in Frage. Ihre Kanten werden mit c (Prismenkante) und a (Basiskante) bezeichnet.

1. Bestimmung des Identitätsabstandes in den Richtungen c und a.

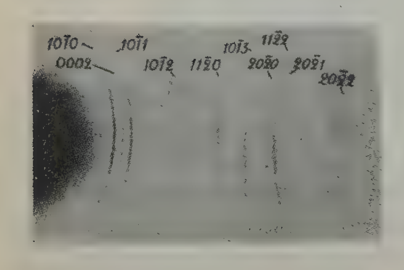
Auf dem Drehphotogramm um a bestimmt der Abstand zwischen der Äquatorialschicht und der ersten Reflexschicht die Länge der a-Kante.

Fig. 2.



Drehphotogramm von *BeO*. Drehachse // c.

Fig. 3.



Pulverphotogramm von *BeO*.

Weil diese Kante in *BeO* ausnahmsweise kurz ist, waren die α-Reflexe in der Kamera, welche Verf. benutzte, von der Filmkante abgeschnitten. Die Messungen wurden deshalb mit den β-Reflexen gemacht, wobei 28,5 mm erhalten wurde. Da der Radius der Kamera 28,6 mm ist, berechnet man in bekannter Weise: ($Fe_\beta = 1{,}750$ Å)

$$a = 2{,}69 \text{ Å}.$$

Die entsprechende Messung am Drehphotogramm um die c-Achse (wobei die α-Reflexe benutzt wurden) ergab 14,25 mm, woraus in gleicher Weise ($Fe_\alpha = 1{,}934$ Å) folgt:

$$c = 4{,}34 \text{ Å}.$$

Da sich Korrekturen für die Breite des Kristalls bei Benutzung derartiger Drehphotogramme nicht angeben lassen, können diese Zahlen nur zur Berechnung einer approximativ richtigen, quadratischen Form verwendet werden, mit deren Zuhilfenahme die Reflexe auf dem Photogramm

zu indizieren sind. Die Reflexe der Drehphotogramme wurden hierbei folgendermaßen beziffert:

Drehphotogramm um *a*.

α-Reflexe in der 0-Schicht	$(I = 0)$	*α*-Reflexe in der 1-Schicht	$(H = 1)$
$10\bar{1}0$	st.	$10\bar{1}1$ [1]	st.
0002	st.	$10\bar{1}2$	schw. +
$10\bar{1}1$	st.	$11\bar{2}0$	st.
$10\bar{1}2$	m.	$10\bar{1}3$	st.
$10\bar{1}3$	st.	$11\bar{2}2$	st.
$20\bar{2}0$	schw.		
$20\bar{2}1$	schw.		
$20\bar{2}2$	m.		

Drehphotogramm um *c*.

α-Reflexe in der 0-Schicht	$(L = 0)$	*α*-Reflexe in der 1-Schicht	$(L = 1)$
$10\bar{1}0$	st.	$10\bar{1}1$	st.
$11\bar{2}0$	st.	$20\bar{2}1$	m.
$20\bar{2}0$	m.		

2. Definitive Berechnung der Konstanten der quadratischen Form.

Nachdem unter Zuhilfenahme eines *NaCl*-Filmes die Lage der Linien auf dem Pulverphotogramm von *BeO* hinsichtlich der Breite des Präparates und der Fehler in der Kamera korrigiert worden war, wurden die Konstanten in der für hexagonale Struktur geltenden quadratischen Form, beziehungsweise der Gleichung:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4\,d^2_{10\bar{1}0}}(H^2 + I^2 + HI) + \frac{\lambda^2}{4\,d^2_{0001}} L^2,$$

berechnet. Die gegen die ausgemessenen Sinusquadrate sprechenden Ausdrücke $xa + yb$ wurden mit Hilfe der kleinsten Quadratmethode ausgeglichen. Dabei wurde erhalten:

$$\frac{\lambda^2}{4\,d^2_{10\bar{1}0}} = 0{,}1731;\; a = 2{,}68\ \text{Å}$$

$$\frac{\lambda^2}{4\,d^2_{0001}} = 0{,}0491_6;\; c = 4{,}36\ \text{Å};\; c:a = 1{,}627$$

Das aus dem Pulverphotogramm berechnete Achsenverhältnis stimmt also gut mit dem überein, das bei der Kristallmessung erhalten wurde

1) Von $10\bar{1}0$ ist nur *β*-Reflex sichtbar.

(1,6288, vgl. oben). Die Übereinstimmung mit den aus dem Drehphotogramm berechneten Werten a und c ist gleichfalls voll befriedigend. Mit Zuhilfenahme der so erhaltenen Konstanten sind die Sinusquadrate berechnet, welche in der Tabelle in der Kolonne »berechnet« aufgeführt sind:

Exponiert 16 Stunden bei 40—50000 Volt und 10 Milliamp. β-Filtrum aus MnO_2.

Linie $n:0$	Schwärzung	$\sin^2$ gem.	$\sin^2$ ber.	Indizes
1[1]	4	0,1724	0,1731	$10\bar{1}0$
2	2	0,197	0,197	0002
3	4	0,223	0,222	$10\bar{1}1$
4	2	0,371	0,370	$10\bar{1}2$
5	3	0,519	0,519	$11\bar{2}0$
6	3	0,615	0,615	$10\bar{1}3$
7	1	0,691	0,692	$20\bar{2}0$
8	3	0,716	0,716	$11\bar{2}2$
9	1 +	0,744	0,742	$20\bar{2}1$
10	1 +	0,888	0,889	$20\bar{2}2$

Die Differenz zwischen beobachtet und berechnet erreicht bei keiner Linie 0,5%.

3. Anzahl der Moleküle im Elementarvolumen.

Aus der Identität

$$10^{-24} \cdot \frac{a^2 \sqrt{3}\, c}{2} \cdot s = M \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24},$$

wo s = Dichte ist, M = dem Molekulargewicht des Elementarvolumens, sowie a und c die Kanten des Elementarvolumens, erhält man:

$$M = 49{,}6.$$

Da ein Molekül BeO $9{,}1 + 16 = 25{,}1$ wiegt, enthält offenbar das Elementarvolumen zwei Moleküle BeO. Eine geringe Menge der Be-Atome ist, wie aus der Analyse hervorgeht, durch Ca, Ba und Mg-Atome ersetzt.

4. Diskussion der Strukturen, welche mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Da sämtliche mit der Symmetrieklasse des Berylliumoxydes isomorphe Raumgruppen, $\mathfrak{C}_{6v}^{1,2,3,4}$, zweizählige Lagen zulassen, ist keine Veranlassung

1) Eine sehr schwache Linie, entsprechend $10\bar{1}0_\beta$ ist sichtbar.

vorhanden, anzunehmen, daß die *Be*- oder die *O*-Atome untereinander nicht strukturell gleichwertig sind.

Bei der Diskussion der möglichen Strukturen bemerkt man in erster Linie, daß Indexkombinationen, wo

$$2H + I + 3L = 3 \text{ mal ungerade Zahlen},$$

fehlen[1]). Wie Verf. früher[2]) nachgewiesen hat, sind nur drei Strukturtypen von der Symmetrie C_{6v} mit der Abwesenheit dieser Reflexe vereinbar, nämlich

$$Be: [[0\ 0\ 0]],\ [[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ \tfrac{1}{2}]];\quad O: [[\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ p]],\ [[\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ (p-\tfrac{1}{2})]]\ \ldots\ \delta'$$
$$O: [[0\ 0\ 0]],\ [[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ \tfrac{1}{2}]];\quad Be: [[\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ p]],\ [[\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ (p-\tfrac{1}{2})]]\ \ldots\ \delta''$$
$$Be: [[0\ 0\ 0]],\ [[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ \tfrac{1}{2}]];\quad O: [[0\ 0\ p]],\ [[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ (p-\tfrac{1}{2})]]\ \ldots\ \gamma.$$

Die Untersuchung des Strukturtyps δ' zeigt, daß dieser mit keinem Parameterwert in Übereinstimmung mit den beobachteten Schwärzungen gebracht werden kann. Für die untenstehenden Indexkombinationen ist der Strukturfaktor unabhängig vom Werte des Parameters:

$$10\bar{1}0\ (= 20\bar{2}0):\quad Be^2 + 4O^2 - 4BeO = 1156$$
$$10\bar{1}1\ (= 10\bar{1}3):\ 3Be^2 = 12$$
$$11\bar{2}0:\quad 4Be^2 + 4O^2 + 8BeO = 1600$$
$$(Be^{++} = 2,\ O^{--} = 18).$$

Offenbar ist der Strukturfaktor für $10\bar{1}1$ und $10\bar{1}3$ zu niedrig, um die beobachteten Schwärzungen erklären zu können. Berechnet man den approximativ richtigen Ausdruck für die Intensität, $\frac{nS^2}{r^2\Delta^2_{hi\bar{k}l}}$, so erhält man nämlich:

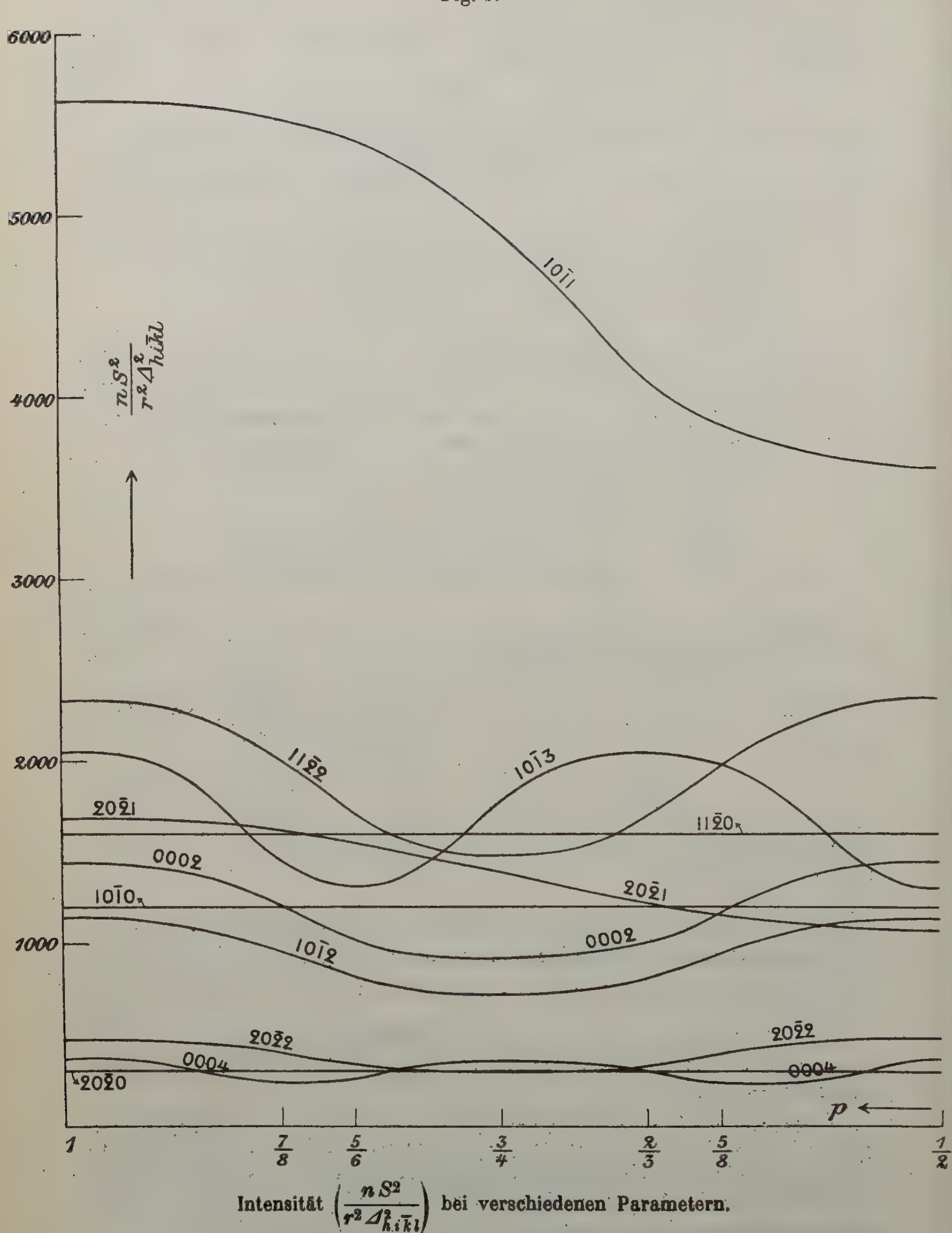
	$10\bar{1}0$	$10\bar{1}1$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$20\bar{2}0$
	3468	56,2	1600	20,4	867
Schwärzung im Pulverphotogramm	4	4	3	3	1

Der Strukturtyp δ'' ist ebensowenig wie δ' imstande, die beobachteten Schwärzungen zu erklären. Aus diesem Strukturtyp berechnet man für $10\bar{1}0$ eine wesentlich niedrigere Intensität als für die danebenliegende

1) 0001 ist auf dem Drehfilm um *c* von einem Metallbande abgeschirmt, auf dem Drehphotogramm um *a* würde dagegen dieser Reflex sichtbar sein, wenn seine Intensität nicht = 0 wäre.

2) Geol. För. Förh., Stockholm **44**, 452 (1922); Diese Zeitschr. **58**, 206 (1923). Die Struktur $[[0\ 0\ 0]],\ [[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ 0]];\ [[0\ 0\ p]],\ [[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ p]]$ (vgl. Geol. För. Förh. l. c.) gibt für $p = \tfrac{1}{2}$ den Strukturfaktor null (oder beinahe null) für 0001, $11\bar{2}1$ usw. nur wenn das Beugungsvermögen der beiden Atomarten gleich (oder beinahe gleich) ist. Dann ist die Struktur aber röntgenographisch als zwei Teilstrukturen mit halber Identitätsperiode in der Richtung der *c*-Achse aufzufassen.

Fig. 4.

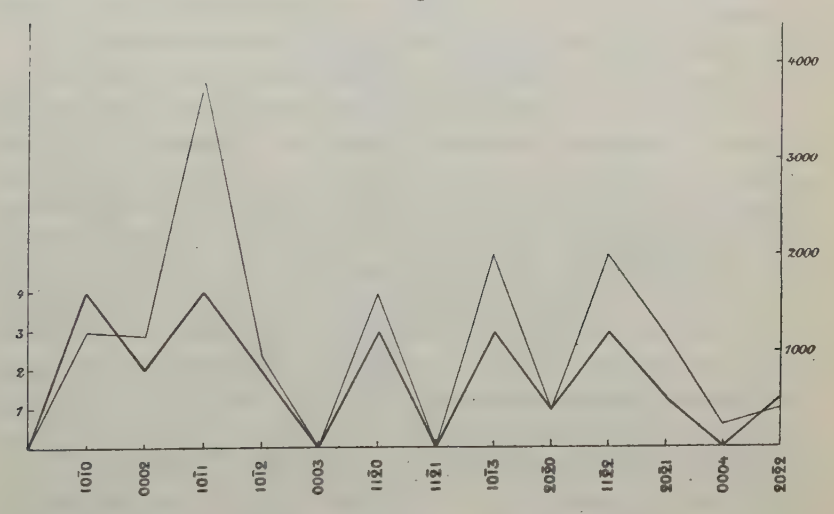


Intensität $\left(\frac{nS^2}{r^2 \Delta^2_{hi\bar{k}l}}\right)$ bei verschiedenen Parametern.

Linie 0002, während diese letztere Linie auf dem Film schwächer ist als $10\bar{1}0$. Der Strukturfaktor für $10\bar{1}0$ ist nämlich $O^2 + 4\,Be^2 - BeO = 196$, während er für 0002 zwischen dem Werte $4\,Be^2 + 4\,O^2 + 8\,BeO = 1600$ (für $p = 1$) und dem Werte $4\,Be^2 + 4\,O^2 - 8\,BeO = 1024$ (für $p = \frac{3}{4}$) variiert. Für $p = \frac{1}{2}$ hat S^2 denselben Wert wie für $p = 1$. Berechnet man also die Intensität wie oben, so erhält man:

	$\frac{nS^2}{r^2\Delta^2}$	Schwärzung (im Pulverphotogramm)
$10\bar{1}0$	588	4
0002	914,3 bis 1429	2

Fig. 5.



Schwärzung und berechnete Intensität für Strukturtyp γ und $p = \frac{5}{8}$.

Der Strukturtyp γ schließlich kann die beobachteten Schwärzungen auf dem Pulver- und Drehphotogramm einwandfrei wiedergeben. Der Versuch, den Parameter p sicher zu bestimmen, scheitert jedoch daran, daß die Werte $\frac{nS^2}{r^2\Delta^2}$ nur unbedeutend mit p variieren (vgl. Fig. 4), was mit dem geringen Beugungsvermögen des *Be*-Ions, verglichen mit dem des *O*-Ions, zusammenhängt. Da $20\bar{2}2$ stärker als 0002 ist, muß indessen der Parameter größer als etwa $\frac{5}{6}$ oder kleiner als etwa $\frac{2}{3}$ sein (vgl. Fig. 4). Wenn man weiter die Schwärzung von $10\bar{1}1$ nicht allzu groß im Vergleich zu $10\bar{1}0$ annimmt (eine Gradierung von starken Schwärzungen ist ja nicht möglich) ist $p < \frac{2}{3}$ wahrscheinlicher als $p > \frac{5}{6}$.

In Fig. 5 sind die berechneten Werte $\frac{nS^2}{r^2\Delta^2}$ sowie die Schwärzungen für innerhalb des Gebietes des Pulverphotogramms fallende Interferenzen dargestellt, unter der Voraussetzung, daß $p = \frac{3}{8}$. Dieser Wert hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, teils weil derselbe für die mit *BeO* isotypen Kristallarten *ZnO* und *AgJ* bestimmt wurde, teils auch deswegen, weil jedes Atom der einen Art bei diesem p-Wert tetraedrisch von vier Atomen der anderen Art umgeben ist. Wird $p = \frac{3}{8}$ angenommen, so wird der kleinste Abstand zwischen Be^{++} und O^{--} zu 1,64 Å berechnet.

Das Resultat der Strukturdiskussion ist also, daß *BeO*, wie McKeehan vermutet hat, ein hexagonales Gitter vom Zinkoxydtyp bildet, mit $c = 4{,}36$ Å und $a = 2{,}68$ Å (bei dem hier untersuchten nicht vollständig reinen Oxyd). Der Parameter ist wahrscheinlich kleiner als $\frac{3}{8}$ und größer als $\frac{1}{3}$, kann aber mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Als mineralogischer Name für das neue Mineral, das oben beschrieben worden ist, wird **Bromellit** vorgeschlagen, nach dem im 18. Jahrhundert wirkenden schwedischen Arzt und Mineralogen Magnus von Bromell. Neben J. J. Becher und Urban Hjärne war er ein Vorläufer von A. F. Cronstedt, und sein für seine Zeit vortreffliches Lehrbuch der Mineralogie erschien in zwei schwedischen (1730 und 1739) und in einer deutschen Auflage (1740)[1].

Stockholm, Riksmuseets mineralogiska avdelning,
im März 1925.

Eingegangen den 15. März 1925.

1) Vgl. z. B. Beekman, Geschiedenis der systematische Mineralogie. 's-Gravenhage 1906, 19.

VI. Beiträge zur Kenntnis der kristallographischen und physikalischen Eigenschaften des Schafarzikits[1]).

Von

L. Tokody, Budapest.

(Mit 1 Textfigur.)

Im Jahre 1915 hat J. A. Krenner in der Sitzung der III. Klasse der Ung. Akademie der Wissenschaften über die Entdeckung eines neuen Minerals, des Schafarzikits, in Ungarn referiert[2]). Der Schafarzikit kommt im Bergbau zu Pernek (Komitat Pozsony, Ungarn) in Begleitung von Antimonit, Valentinit, Senarmontit und Kermesit vor. Er kristallisiert in der ditetr.-bipyramidalen Klasse und seine beobachteten Formen sind nach Krenner: $c\{001\}$, $v\{201\}$, $e\{102\}$, $l\{301\}$ und $r\{312\}$, während seine wahrscheinliche chemische Zusammensetzung: $nFeO.P_2O_3$ ist.

Dr. K. Zimányi, Direktor der mineralogischen Abteilung des Ung. Nationalmuseums, war so freundlich, mir von diesem seltenen Mineral Untersuchungsmaterial zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte.

Im folgenden teile ich die Resultate meiner Untersuchungen mit, die ich zur Bestimmung der kristallographischen und physikalischen Eigenschaften dieses neuen Minerals an den Stufen des Ung. Nationalmuseums angestellt habe.

Die Kristalle des Schafarzikits sind im allgemeinen winzig, erreichen kaum die Größe von 1 mm. Für die kristallographische Untersuchung erwiesen sich nur zwei Kriställchen benutzbar, an welchen ich die folgenden Formen fand:

---

1) Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der ung. wiss. Akademie vom 23. III. 1925.

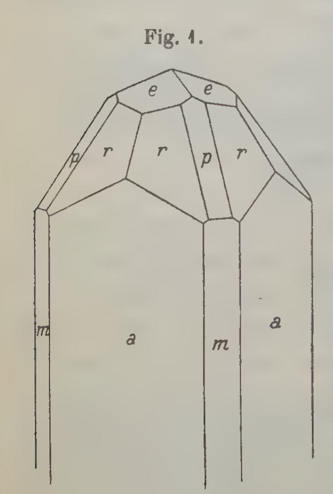
2) J. Krenner, Schafarzikit, egy új magyar ásvány. Math. és term. tud. Ért. 255—258 (1923) und diese Zeitschr. 56, 198—20 (1921—1922).

$c\{001\}$	$*p\{111\}$[1]
$a\{100\}$	$e\{101\}$
$*m\{110\}$[1]	$v\{201\}$

$r\{312\}$.

Von diesen sind die Protoformen $*m\{110\}$ und $*p\{111\}$ für den Schafarzikit neu. Das Prisma $m\{110\}$ trat an beiden Kristallen mit schmalen Flächen auf. Die Protobipyramide $p\{111\}$ war nur an einem der Kristalle nachweisbar, gleichfalls als schmaler Streifen, der die Kante zwischen (312):(132) symmetrisch abstumpfte (Fig. 1). Die Reflexe beider Formen waren zufriedenstellend. Im allgemeinen geben aber die Flächen des Schafarzikits keine ausgezeichneten Reflexe. Der Habitus der von mir untersuchten Kristalle stimmte mit jenem des von Krenner beschriebenen und mit Fig. 1 und 2 des in seiner Abhandlung abgebildeten Kristalles überein.

Fig. 1.



Zwischen den von Krenner und mir ausgeführten Winkelmessungen haben sich beträchtliche Differenzen ergeben, so daß ich auf Grund meiner Messungen unter Zugrundelegung derselben Grundwerte ein neues Achsenverhältnis berechnete. Es ist nämlich:

	Krenner	Tokody	Δ
$r:r$	$= 44°08'$	—	—
$r:p$	$= 22\ 04$	$21°53'$	$0°11'$

Das Achsenverhältnis aber ist den obigen Daten entsprechend:

	Krenner	Tokody
$a:c$	$= 1:0,9792$	$1:0,95381$.

Die Differenzen zwischen obigen Werten sind auffallend. Ich muß aber bemerken, daß der zur Berechnung des Achsenverhältnisses dienende Grundwert aus den an bloß einem Kristalle angestellten Messungen abgeleitet wurde (Mittelwert von 13 Bestimmungen), da mir mehr Material nicht zur Verfügung stand.

Für die Richtigkeit des von mir festgestellten Achsenverhältnisses spricht der Umstand, daß einesteils dieses Achsenverhältnis der Isomorphie des Schafarzikits mit dem Trippkeit besser entspricht:

---

1) Neue Form.

	Schafarzikit		Trippkeit
$a:c$	$= 1:0{,}9792$	Krenner	—
	$= 1:0{,}95381$	Tokody	$1:0{,}9160$
$r:p$	$= 22°\,04'$	Krenner	—
	$= 21\ \ 53$	Tokody	$21°\,35'$

andererseits sind die von mir gemessenen, auf die tetr. Bipyramiden bezüglichen Winkelwerte größer als diejenigen, welche Krenner angibt, und stimmen mit dem von mir berechneten Werte besser überein:

	Krenner	Δ[1]	Tokody gemessen	Tokody berechnet	Δ[2]
$a:e$	63° 55′	0° 20′	64° 15′	64° 30′	0° 15′
$:v$	27 03	1 12	28 15	27 40	0 35

Krenner hat von den physikalischen Eigenschaften nur die Spaltbarkeit erwähnt, welche nach dem Protoprisma vollkommen, nach dem Deuteroprisma sehr gut ist, auch nach der Basisfläche zeigt sich einige Spaltbarkeit.

Ich konnte folgende physikalische Eigenschaften bestimmen.

Die Farbe des Schafarzikits ist rot-rötlich-braun. Die Kristalle sind metallglänzend und undurchsichtig. Die Farbe des Striches und Pulvers ist braun. Dünne Lamellen sind gelb gefärbt, die dickeren mit gelblich brauner bis rötlich brauner Farbe durchscheinend.

Die Lichtbrechung ist sehr stark. Ich habe versucht den Brechungsexponenten mittels der Einbettungsmethode zu bestimmen, es ist mir dies aber nicht gelungen, weil der Brechungsexponent bedeutend größer als 1,740 (Jodmethylen) ist.

Auffallend ist der starke Pleochroismus: $\omega =$ strohgelb, $\varepsilon =$ bräunlich gelb.

Die Doppelbrechung ist schwach (mit Gipskompensator = lavendelgrau—strohgelb).

Der optische Charakter ist positiv, $c = \gamma$, $a = \alpha$.

---

1) $\Delta =$ Differenz zwischen dem gemessenen Werte von Krenner und Tokody.

2) $\Delta =$ Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten von Tokody. Im Band **56** (S. 199) dieser Zeitschrift sind die folgenden Daten Krenners fehlerhaft:

		statt
$a:c =$	$1:0{,}9792$	$1:0{,}9787$
$a:v =$	27° 03′	27° 01′
$a:l =$	18 48	18 49
$v:v =$	78 04	69 38
$e:e =$	36 13¾	49 26

Die Härte ist 3,5, Kalzit wird sehr leicht durch den Schafarzikit geritzt, Fluorit nicht.

Das spezifische Gewicht konnte ich nicht pyknometrisch bestimmen, weil mir für diesen Zweck nur 0,0067 gr Substanz zur Verfügung stand. Das spezifische Gewicht des Schafarzikits ist größer als jenes der schweren Flüssigkeiten, so daß ich dasselbe in Salzschmelzen bestimmen mußte, wobei es sich herausstellte, daß der Schafarzikit in geschmolzenen $HgNO_3$ gerade schwebt, daher sein spezifisches Gewicht mit 4,3 anzunehmen ist.

Budapest, Min.-geol. Institut d. Techn. Hochschule.

Eingegangen den 25. März 1925.

VII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. Aug. Nold (Diez a. d. Lahn): **Über Kristallstruktur**[1]. (Mit 14 Figuren.)

Die Stereo- oder Strukturchemie bestimmt die Lage der Atome im Raum; unter Kristallstruktur versteht man die Anordnung kleinster Massenteilchen in den Kristallen. Diese Auffassungen legten mir bereits vor einigen Jahrzehnten den Gedanken nahe, beides zu verschmelzen, die eine in die andere überzuleiten. Bei der Überleitung der einen in die andere gibt es zwei Wege:

---

1) Anmerkung der Redaktion: Eine jede richtige, oder sagen wir lieber der Wahrheit nahe kommende, naturwissenschaftliche Erkenntnis muß sich harmonisch in das Ganze einfügen. Sie steht in engster Beziehung mit längst bekannten Tatsachen, erscheint gewöhnlich als einfachste Folgerung aus ihnen, obschon sie auf ganz anderem Wege zum integrierenden Bestandteil der Wissenschaft ihrer Zeit geworden ist. Aber gerade diese Verknüpfung, die unter anderem auch zur Folge hat, daß die historische Entwicklung nicht immer der zweckmäßigsten Darstellung entspricht, bedingt, daß fast jede richtige Erkenntnis ihre Vorläufer hat. Der Zeit der experimentellen Bestätigung oder der zwingenden Schlußfolgerung geht eine oft lange dauernde Zeit voraus, in der nur Spekulationen auf diesem Gebiet möglich sind. Viele dieser für die Entwicklung der Wissenschaft sicherlich notwendigen Spekulationen bewahrheiten sich nie, ein kleiner Teil aber, der in glücklichster Weise die bekannten Tatsachen benutzte, erweist sich als richtig.

Gerade die Entwicklung der Lehre von der Struktur der Kristalle zeigt Hunderte von Beispielen dieser Art, wobei sowohl physikalische wie chemische (besonders stereochemische) Vorstellungen lange vor den experimentellen Untersuchungen zur Konstruktion von Strukturmodellen benutzt wurden. Den wenigsten ist wohl bekannt, wie reichhaltig die Literatur zu diesen Fragen ist und wie viele äußerst wertvolle Ergebnisse darin enthalten sind. Die Zeitschrift für Kristallographie unter Leitung von P. v. Groth hat viele dieser Arbeiten gesammelt und schon der Umstand, daß sie die Zeitschrift der Aufsätze von E. v. Fedorow war, zeigt die glückliche Hand, die der Herausgeber hatte. In ihr erschienen auch die Aufsätze von A. Nold, auf die nachstehende Mitteilung Bezug nimmt. Nold ging von der Stereochemie der Kohlenstoffatome aus und versuchte Kristallstrukturen abzuleiten. Der Umstand, daß es ihm gelang, die Diamantstruktur richtig vorauszusagen und zur Frage der Ringbildungen bemerkenswerte Beiträge zu publizieren, zeigt, daß das Unternehmen nicht ganz hoffnungslos war. Es ist jedoch, wie bereits betont, selbstverständlich, daß solche Spekulationen immer nur zum kleineren Teil zu völlig richtigen Ergebnissen führen können. Wir verstehen deshalb durchaus, daß die Zeitschriften bei Aufnahme solcher Aufsätze sehr zurückhaltend sein müssen. Gerade heute lockt es außerordentlich, der experimentellen Untersuchung vorgreifend gewisse Gesetzmäßigkeiten theoretisch abzuleiten, aber auch die Zeitschrift für Kristallographie möchte in der Kristallstrukturlehre in erster Linie Sammelorgan für Neubestimmungen von Strukturen nach den besten zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden sein. Trotzdem hat der unterzeichnete Redakteur nicht gezögert, den Aufsatz des früheren

1. Überleitung kristallstruktureller in stereochemische Vorstellung d. i. der analytische Abbau des Kristalls zu dem chemischen Molekel — auf die chemischen Elemente übertragen: direkt zum chemischen Atom —, wobei nicht außer acht zu lassen ist, daß sich dieser Abbau über verschiedene Stufen vollziehen dürfte. Falls er überhaupt gelingen sollte, dürfte er keinen sicheren Aufschluß über die Art der Kräfte, die doch zweifellos die strukturelle Anordnung bedingen, geben.
2. Überleitung stereochemischer in kristallstrukturelle Vorstellung d. i. der synthetische Aufbau der Kristallstruktur aus den chemischen Atomen mit Hilfe der Valenzkräfte.

Dieser letzte Weg, der synthetische Aufbau, schien mir vor einer Reihe von Jahren der aussichtsreichere und gangbar, da die Stereochemie über einzelne Atome wohlbegründete Vorstellung liefert, die ein sicheres Fundament bilden. Sollte er sich durchführen lassen, dann involviert er neben dem Gedanken, daß die chemischen Atome die Bausteine der Kristallstruktur sind, den weiteren, daß die chemischen Valenzen die aufbauenden Kräfte sind, und gerade dieser letzte Punkt liefert uns dann zum Unterschied von allen bisherigen Auffassungen über Kristallstruktur eine Andeutung über die Art der Kräfte, die die Anordnung der Bausteine bedingen.

Beschränken wir uns hier auf das Kohlenstoffatom, kurz *C*-Atom, da die stereochemischen Vorstellungen über dasselbe experimentell wohl begründet sind.

Nach der Stereochemie des Kohlenstoffs stellt man sich das *C*-Atom als Kugel vor, in deren Mittelpunkt der Schwerpunkt des Atoms, auf deren Oberfläche vier gleichwertige — wegen der Gleichwertigkeit der Valenzen — Punkte, in denen die Anziehung am stärksten sich äußert. Diese vier Oberflächenpunkte nennt man die Affinitätspunkte. Die Verbindungen der vier Affinitätspunkte mit dem Mittelpunkt der Kugel (d. i. der Schwerpunkt des *C*-Atoms) stellen die Valenzen dar. Dadurch ist das *C*-Atom selbst festgelegt; insbesondere sind die Valenzen ihrer Zahl und ihrem gegenseitigen Verhältnis nach bestimmt. Diese bestimmte Lage der Valenzen mag kurz mit Normallage der Valenzen bezeichnet werden, die durch den Winkel, den je zwei unter sich bilden, bestimmt ist (der cos. dieses Winkels ist gleich $-\frac{1}{3}$).

Praktisch erscheint das *C*-Atom kurz als Tetraeder, in dessen Mittelpunkt der Schwerpunkt des *C*-Atoms liegt, dessen vier Eckpunkte die Affinitätspunkte und dessen Körperhöhen die Valenzen in ihrem gegenseitigen Verhältnis darstellen.

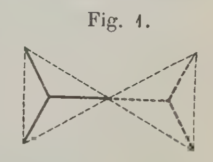
Die Bindung zweier *C*-Atome wird dadurch bewerkstelligt, daß sich die beiden Atome in einem Affinitätspunkt berühren derart, daß die in dem gemeinschaftlichen Affinitätspunkt sich treffenden Valenzen eine gerade Linie bilden. Diese Forderung ist bedingt durch die Vorstellung über das *C*-Atom; denn, wenn in dem Berührungspunkt die Anziehungskraft am stärksten sich äußern soll, dann müssen die nach ihm gerichteten Kräfte eine Gerade bilden.

Mitarbeiters, Herrn A. Nold, der auch anmerkungsweise die durchaus verständliche historische Entwicklung der Erkennung der Diamantstruktur streift, erscheinen zu lassen. Die neueren Darstellungsarten der Strukturen und die Ergebnisse der Atomforschung kommen in ihnen allerdings nicht zur Geltung. Der Leser wird jedoch selbst leicht die ihm nötig erscheinenden Korrekturen, insbesondere im Schlußteil, anzubringen wissen. Paul Niggli.

Damit ist aber die Lage der beiden C-Atome (Tetraeder) noch nicht eindeutig bestimmt, da noch die Möglichkeit einer Rotation um die gebundene (gemeinschaftliche) Valenz als Achse besteht. Bei einer vollständigen Umdrehung des einen Tetraeders bei feststehendem zweiten Tetraeder kehren alle Lagen (Stellungen) dreimal wieder, so daß man alle gegenseitigen Lagen schon mit einer $\frac{1}{3}$-Umdrehung dargestellt hat[1]).

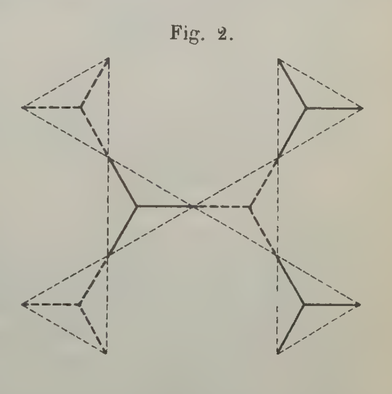
Unter allen gegenseitigen Lagen greifen wir die heraus, bei welcher der gemeinschaftliche Affinitätspunkt ein Symmetriezentrum ist. Bei dieser bilden die in dem gemeinschaftlichen Affinitätspunkt zusammentreffenden Kanten der beiden Tetraeder paarweise eine gerade Linie; die zusammenstoßenden gleichseitigen Dreiecke liegen paarweise in einer Ebene. Diese gegenseitige Lage möge die symmetriezentrale Lage (Stellung) benachbarter Bausteine heißen.

Fig. 1.



Wenn man nun zu einem System von kristallstruktureller Bedeutung gelangen will, so muß sich Atom an Atom lagern und diese Anlagerung muß sich immer und immer wiederholen, sich unendlich oft fortsetzen lassen. Bei diesem Aufbau muß unsere Voraussetzung über das C-Atom immer strikte gewahrt bleiben; es darf auch nicht die kleinste Verschiebung der Affinitätspunkte stattfinden, was eine Ablenkung der Valenzen von ihrer Normallage bedeuten, demgemäß eine Verletzung der Voraussetzung involvieren würde.

Fig. 2.



Zwei Tetraeder, in der bezeichneten Weise miteinander verbunden und in der angegebenen gegenseitigen Stellung, liefern, in die Ebene einer Tetraederfläche projiziert, zwei in einer Ecke zusammenstoßende gleichseitige Dreiecke. Im Raum sitzt in den gleichseitigen Dreiecken je ein Tetraeder mit einer Fläche, im übrigen abwechselnd über und unter der Projektions-(Zeichnungs-) ebene (Fig. 1).

Um nun zunächst in der (Projektions-)Ebene weiterzubauen, lagert man an die übrigen in der Projektionsebene liegenden Tetraedereckpunkte wieder Tetraeder in derselben Weise und in derselben gegenseitigen Stellung. In die Ebene projiziert erhalten wir Fig. 2: immer in einer Ecke zusammenstoßende gleichseitige Dreiecke, in denen im Raum die Tetraeder mit einer Fläche abwechselnd über und unter der Zeichnungsebene sitzen.

Bei der nächsten Anlagerung in derselben Weise und in derselben gegenseitigen Stellung der einzelnen Tetraeder erhält man in die Ebene projiziert

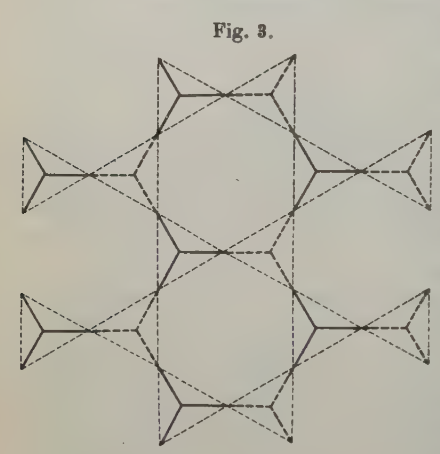
1) Als Modelle verwendet man praktisch kleine Tetraeder aus Holz, die von einem Eckpunkt nach dem Mittelpunkt angebohrt sind. In diese Bohrungen eingesteckte Drähte, deren Stärke man den Bohrungen entsprechend wählt, stellen die Valenzen dar. Durch Einführung der Drähte in die Bohrungen wird die Verbindung zweier Tetraeder in einfacher und anschaulicher Weise hergestellt.

Die Verwendung von kantigen Modellen an Stelle der Kugel ist vorteilhaft, da man auf den ersten Blick die gegenseitige Lage (Stellung) benachbarter Atome direkt übersieht, wodurch das Aufbauen sehr erleichtert wird.

Fig. 3; und es ist an den Modellen leicht einzusehen, daß sich dieses System in der Ebene durch immer wiederkehrende Anlagerung von Tetraedern unbegrenzt fortsetzen läßt. Zugleich erkennt man aber auch, daß sich »Ringe« schließen. Dieser Ringschluß tritt bei der Zahl sechs ein, so daß man vorerst in der Ebene ein System von »6-Ringen« hat. Wenn auch schon an der Hand der Modelle dieser Ringschluß gewissermaßen sich von selbst ergibt, so ist a. a. O.[1]) der mathematische Beweis erbracht, daß dieser Ringschluß sich unter strikter Wahrung der Voraussetzung über das *C*-Atom vollzieht, daß die Valenzen von ihrer Normallage nicht abgelenkt sind.

Vergegenwärtigt man sich nun, daß die Tetraeder die *C*-Atome darstellen, in deren Mittelpunkt der Atomschwerpunkt sich befindet und deren Körperhöhen die Valenzen des Atoms sind, so bilden in dieser Anordnung von Tetraedern die Valenzen selbst räumliche Zickzacklinien und der »6-Ring« ist ein reguläres, räumliches (Zickzack-) Sechseck, dessen Eckpunkte die Schwerpunkte der Atome sind. Der vierte Tetraedereckpunkt liegt senkrecht zur Zeichnungsebene unter bzw. über dem Schwerpunkt der Atome; die von letzterem ausgehende vierte Valenz steht senkrecht auf der Zeichnungsebene.

Fig. 3.



Was nun für die drei Tetraedereckpunkte gilt, gilt auch für den vierten Eckpunkt. Bauen wir an diesen vierten Eckpunkten in derselben Weise und bei derselben gegenseitigen Lage, wie wir aus Fig. 1 die Fig. 3 erhalten haben, weiter, so führt dieser Ausbau unmittelbar zum Diamantmodell[2]). Es schließen sich immer dieselben »6-Ringe«, deren Ebene geneigt zur Zeichnungsebene der Fig. 1—3 liegt, und diese »6-Ringe« lassen sich in ihrer Ebene durch wiederkehrenden Ringschluß bis ins Unendliche, genau wie in Fig. 3, fortsetzen. Wählt man die Verbindungsstäbe länger als die doppelte Valenz, etwa als doppelte Tetraederhöhe, so sieht man auf den ersten Blick die Zickzacklinien der Valenzen, der räumlichen »6-Ringe«[3]).

---

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **40**, 1—47 (1904).

2) Diese Entwicklung gab ich bereits im Jahre 1894. W. Ostwald verweigerte die Publikation und schrieb dazu:

Leipzig, den 6. Nov. 1894.

Geehrter Herr!

Betrachtungen wie die Ihrigen finden sich in der chemischen Litteratur sehr zahlreich; sie haben bisher zu keinem allgemeinen Ergebniß geführt. Schon der Aufbau des hexagonalen Graphits aus dem Tetraeder ist ohne willkürliche Annahmen nicht möglich. Für die Ztschr. ist die Arbeit daher nicht geeignet.

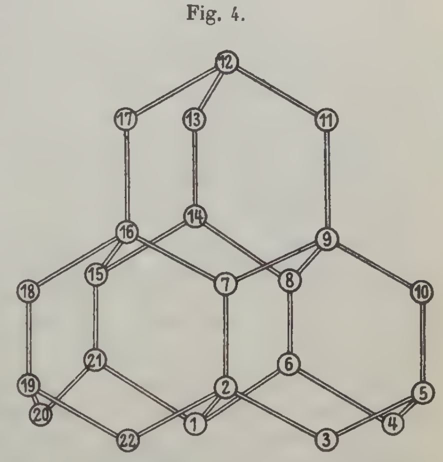
Hochachtungsvoll W. Ostwald.

Eine Begründung, die in sachlicher Beziehung heute noch von Bedeutung ist.

3) In der Chemiker-Zeitung **29**, 174 (1905): Zur Valenzfrage deutete ich schon die Bildung von zwei »6-Ringen« an, 1. einen starren und 2. einen labilen Ring und schrieb wörtlich: Der erste Ring unendlich in den Raum ausgedehnt, liefert tatsächlich ein Punktsystem mit den Symmetrieverhältnissen des Systems, in dem der Kohlenstoff als Diamant kristallisiert.

Aus dem Diamantmodell Fig. 4, wie wir es eben aufgebaut haben, läßt sich unschwer die einfachste Raumgruppierung, bestehend aus zehn Elementartetraedern, isolieren, die eine räumliche Kombination von insgesamt vier »6-Ringen« darstellen von der äußeren Form eines Tetraeders, in dessen vier Ecken je drei »6-Ringe« zusammenstoßen. Diese einfachste Raumgruppierung ist a. a. O. entwickelt und die Fortsetzbarkeit des »6-Ringes« in seiner Ebene durch wiederkehrenden Ringschluß bis ins Unendliche dargelegt worden. Man gelangt von dieser einfachsten Raumgruppierung dadurch, daß man jeden der vier »6-Ringe« bis ins Unendliche fortsetzt, ebenfalls zum Diamantmodell; betreffs dieser Art des Aufbaus verweise ich auf meine Originalpublikation[1]).

Fig. 4.



Die Punkte 1 bis 10 oder 7, 8, 9, 11 bis 17, oder 1, 2, 7, 15, 16, 18 bis 22 bilden die einfachste Raumgruppierung von der äußeren Form eines Tetraeders.

Nachdem nun die aus diesem Aufbau resultierende Raumlage der Atomschwerpunkte durch die zeitlich späteren röntgenspektrometrischen Untersuchungen[2]) bestätigt wurde, kann und muß man den synthetischen Aufbau als richtig ansehen, und man darf rückwärts schließen, daß der beschrittene Weg d. i. die Überleitung stereochemischer in kristallstrukturelle Vorstellungen nicht nur gangbar, sondern auch mit Erfolg beschritten werden kann. Die einzelnen Gedankengänge gewinnen fundamentale Bedeutung, und diese besteht darin, daß gemäß dem Aufbau aus den Atomen man **erstens** zu der Auffassung kommt, daß die chemischen Atome die individuellen Bausteine der Kristallstruktur sind. Alsdann erscheinen die kristallographischen Punktsysteme als Atomsysteme, als Atomschwerpunktsysteme, während in allen bisherigen Strukturtheorien die Molekeln als individuelle Bausteine der Kristallstruktur angesehen wurden und die kristallographischen Punktsysteme

---

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **48**, 322 (1910).

2) Hier mag folgende Privatmitteilung Platz finden:

Leipzig, 20. X. 13.

Nach Rückkehr von meiner Ferienreise fand ich Ihre Briefe. Sie fragen mich, ob ich Ihre Abhandlungen über die Grundlagen einer neuen Theorie der Kristallstruktur kenne. Da die Publikationen in der Z. f. K. erfolgt sind, habe ich sie natürlich »kennen gelernt«. Es beschränkte sich das aber auf einen Überblick.

Es scheint mir, daß erst das Experiment die in Rede stehende Sache für das Gros der Mineralogen zu einer stark fesselnden machen wird. In der Hinsicht ist ja durch Laue eine Bahn geschlagen.

Danach wird man sich auch den Spekulationen wieder zuwenden, um sie mit den Erfahrungsdaten in Vergleich zu bringen.

gez.: F. Rinne.

als Molekelsysteme, als Molekelschwerpunktsysteme[1]) aufzufassen waren und aufgefaßt wurden. Darüber hinaus führt dieser synthetische Aufbau **zweitens** zu der Vorstellung, daß die Valenzen der chemischen Elemente den Aufbau der Kristallstruktur bewirken, daß die chemischen Valenzen die Raumlage der Punkte in dem kristallographischen Punktsysteme bedingen.

Bei dem Aufbau wurde nicht nur Atom an Atom gelagert, sondern den angelagerten Atomen wurde immer eine ganz bestimmte Stellung (Lage) zueinander gegeben. Greifen wir aus dem ins Unendliche fortgesetzten System irgend zwei Atome heraus, so haben diese immer dieselbe gegenseitige Stellung derart, daß in dem System nur diese eine gegenseitige Lage immer und immer wiederkehrt. Man kann und muß also diese immer wiederkehrende gegenseitige Lage benachbarter Atome als Charakteristikum der Struktur im allgemeinen und der Diamantstruktur im besonderen bezeichnen[2]).

Der Aufbau war und ist nur möglich, wenn nach einer bestimmten Anzahl von Anlagerungen eine Valenzrichtung des letzten angelagerten Atoms mit einer Valenzrichtung des Ausgangsatoms zusammenfiel, wodurch sich »Ringe« schlossen. Wenn man nun verallgemeinert derart, daß die chemischen Atome die individuellen Bausteine der Kristallstruktur sind, und daß deren Valenzen den strukturellen Aufbau bedingen, dann führt diese Erweiterung zu der Untersuchung über die Möglichkeit des Ringschlusses, wobei über die Valenzrichtungen der übrigen Elementaratome, die den Ringschluß bewerkstelligen noch gar keine Voraussetzung gemacht ist. Bei dieser Verallgemeinerung ist ferner zu erwägen, ob der Ringschluß wie bei der Diamantstruktur an die Zahl Sechs gebunden ist, oder ob allgemein Ringe mit mehr oder weniger Gliedern möglich oder wahrscheinlich sind und von welchen Symmetrieverhältnissen sie sind.

Und um Anhaltspunkte für die Wahl der Valenzrichtungen der übrigen Elementaratome zu haben, vergegenwärtigen wir uns, daß die Festsetzung der Tetraederrichtungen als Valenzrichtung für das C-Atom auf der experimentellen Feststellung nicht nur der Vierzahl, sondern auch der Gleichheit der Valenzen beruht, und dieses führt dann dazu, vier gleichwertige d. i. im Raum gleichmäßig verteilte Punkte in bezug auf einen (d. i. der Schwerpunkt des Atoms) zu suchen. In seiner Allgemeinheit führt dieses dann zu der Bestimmung aller gleichwertigen d. i. im Raum gleichmäßig verteilten Punkte in bezug auf einen, d. i. immer der Schwerpunkt des Atoms. Die Richtungen vom Schwerpunkt des Atoms nach den gleichwertigen Raumpunkten stellen dann die Valenzrichtungen dar. Für weitere Einzelheiten sei auf die Publikation in der Chemikerzeitung verwiesen, l. c.

---

1) In einer Privatmitteilung im Jahre 1911 lehnte Schönfließ diese meine Auffassung der kristallographischen Punktsysteme als (Atomschwer-) Punktsysteme ab und bezeichnete den Kristall ausdrücklich als ein Molekelsystem; cf. hierzu: Über Kristallstruktur von A. Schönfließ, Zeitschr. f. Kristallogr. **54**, 563 (1915); und Die Struktur der Kristalle von A. Johnsen, Umschau XX, 866 (1916). Die weitere Entwicklung, namentlich der Aufbau des Struktursystems für eine chemische Verbindung dürfte auch hier klare Begriffe ergeben. Zu den Johnsenschen Worten Seite 867: »Der Kristall besteht also aus ineinander gestellten Atomgittern« mag aber hier die kurze Bemerkung Platz finden, daß in der kristallographischen Forderung der Kongruenz der ineinanderzustellenden Atomgitter und in der chemischen Forderung der Differenzierung der Atomgitter ein Widerspruch liegt.

2) Zeitschr. f. Kristallogr. **48**, 323, erster Abschnitt (1910).

Als Charakteristikum der Diamantstruktur wurde die gegenseitige Lage benachbarter Atome bezeichnet. Es wurde oben weiter erwähnt, daß die stereochemische Vorstellung und Auffassung über das *C*-Atom und über die Art der Bindung zweier Atome nicht erschöpfend ist, da ja noch bei zwei gebundenen Atomen die Möglichkeit einer Rotation um die gemeinschaftliche (gebundene) Valenz als Achse besteht. In den einzelnen Phasen dieser Rotation sind aber noch für sich bestimmte, unter sich aber verschiedene gegenseitige Lagen erkennbar. Die eine herausgenommene gegenseitige Lage, bei der der gemeinschaftliche Affinitätspunkt ein Symmetriezentrum ist, führte nicht nur bei Zugrundelegung, sondern auch bei durchgreifender Beibehaltung zum Diamantmodell. Eine Änderung des einen (der Zugrundelegung) oder des anderen (der durchgreifenden Beibehaltung) führt wie am Modell leicht ersichtlich zu Atomschwerpunktsystemen von ganz verschiedenen Symmetrieverhältnissen.

Außer der zum Diamantmodell führenden gegenseitigen Lage zweier Atome ergibt sich aus dem Modell noch eine andere, durch in die Augen springende

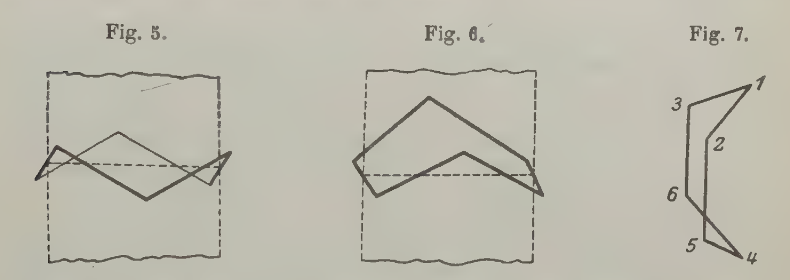


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Symmetrie ausgezeichnete, gegenseitige Lage, die charakterisiert ist dadurch, daß die im gemeinschaftlichen Affinitätspunkt zur gebundenen Valenz senkrechte Ebene Symmetrieebene ist. Diese gegenseitige Lage mag als symmetrieebene Lage benachbarter Atome oder Bausteine bezeichnet werden.

Der Aufbau eines Systems mit symmetrieebener gegenseitiger Lage der Einzelbausteine ist ungleich schwieriger; vorteilhaft wählt man den Weg über einen Ring zur Raumgruppierung. Wegen der Labilität ist eine stetige mathematische Kontrolle erforderlich. Eine elementare Ableitung wenigstens der einfachsten Raumgruppierung ergibt sich aus folgender Überlegung: Der 6-Ring der Diamantstruktur wird durch eine Ebene, die durch zwei gegenüberliegende gemeinsame Affinitätspunkte senkrecht zur Ringebene geht, in zwei Hälften gespalten; jede dieser Hälften besteht aus drei Elementarbausteinen in symmetriezentraler gegenseitiger Lage der Einzelbausteine (Fig. 5). Will man nun den Ring aus diesen beiden Hälften zusammensetzen, so muß man sie derart aneinander lagern, daß der Ringmittelpunkt Symmetriezentrum wird, wie der gemeinschaftliche Affinitätspunkt zweier gebundener Einzelbausteine Symmetriezentrum ihrer Verbindung ist. Faßt man aber den Ring so entstanden auf, dann lag und liegt es nahe, die beiden Hälften so aneinanderzulagern, daß aus dem Symmetriezentrum eine Symmetrieebene wird. Man erhält so den Ring der Fig. 6 (oder in anderer Orientierung Fig. 7) mit symmetrieebener gegenseitiger Lage der beiden Hälften. In der mathe-

matischen Ableitung der »Grundlagen einer neuen Theorie der Kristallstruktur«[1]) erscheint dieser Ring als Endphase der labilen 6-Ringe, in dem die gegenseitige Lage der Ringglieder nicht immer dieselbe ist, wobei vielmehr hinsichtlich dieser eine Kombination von symmetriezentraler und symmetrieebener gegenseitiger Lage der einzelnen Ringglieder auftritt. Entsprechend dieser Kombination gibt es verschiedene Möglichkeiten der Fortsetzbarkeit durch wiederkehrenden Ringschluß; letzterer ergibt sich, wenn man in der Orientierung der Fig. 7 die Ringglieder 1, 2, 3 bzw. 4, 5, 6, die symmetriezentrale gegenseitige Lage haben, somit als Ringhälften aufgefaßt werden können, durch die andere Ringhälfte einmal in symmetriezentraler, das andere Mal in symmetrieebener gegenseitiger Lage zum vollständigen Ring ergänzt.

In symmetriezentraler gegenseitiger Lage der beiden Ringhälften entsteht Fig. 8, d. i. zwei Diamantsechsringe, die senkrecht und symmetrisch übereinander geschichtet sind. Da nun jeder der Diamantsechsringe in seiner

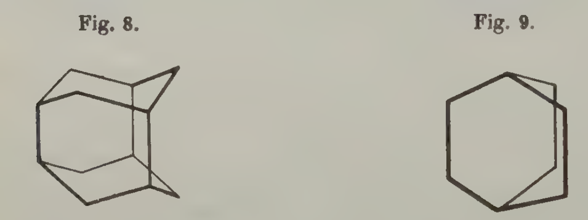


Fig. 8. Fig. 9.

Ebene durch wiederkehrenden Ringschluß sich bis ins Unendliche fortsetzen läßt, so resultieren zwei parallel geschichtete Ebenen mit der Mittelebene als Symmetrieebene; diese Schichtung läßt sich bis ins Unendliche fortsetzen, wodurch schließlich ein System parallel geschichteter Ebenen von Diamentsechsringen entsteht. Das Diamantsystem und dieses zweite System unterscheiden sich lediglich durch die Schichtung der parallelen Ringebenen und man unterscheidet zweckmäßig die symmetriezentrale Schichtung für das Diamantsystem von der symmetrieebenen Schichtung für das zweite System, so daß die Ebenen im Diamantsystem symmetriezentrale gegenseitige Lage, im zweiten System symmetrieebene gegenseitige Lage haben, wie jeweilig die Einzelbausteine[2]).

Wie aus dem Diamantsystem als einfachste Raumgruppierung das Tetraeder, bestehend aus zehn Einzelbausteinen, herausgeschnitten werden kann, so lassen sich aus dem zweiten System zwei Raumgruppierungen als die einfachsten herausschneiden: a) die obige Fig. 8 aus insgesamt zwölf Einzelbausteinen bestehend und b) die Fig. 9 aus insgesamt acht Einzelbausteinen bestehend. Beide lassen sich unschwer auch aus dem 6-Ring von symmetrieebener gegenseitiger Lage der Ringhälften ableiten.

Aus einer Ringebene lassen sich die verschiedensten ebenen Ringsysteme herausnehmen, von zwei, drei und mehr Ringen, von denen hier die in Fig. 10

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **40**, Taf. II, Fig. 4 (1904).

2) Vgl. hierzu E. Mohr, Journal für prakt. Chemie [2] **98**, 332ff., worin die symmetriezentrale Schichtung als »schiefe Bauart«, die symmetrieebene Schichtung als »gerade Bauart« bezeichnet ist.

abgebildete hervorgehoben sein mag, die aus Fig. 9 dadurch entstanden gedacht werden kann, daß man die Haube der Fig. 9 als drei Ringhälften auffaßt und diese durch die Hälften in symmetriezentraler gegenseitiger Lage zu vollständigen Ringen ergänzt. Bei Eliminierung des Haubenpunktes erhält man einen Ring bestehend aus zwölf Ringgliedern, einen 12-Ring.

Ergänzt man die drei Ringhälften der Haube der Fig. 9 durch die Ringhälften in symmetrieebener gegenseitiger Lage, so entsteht Fig. 11 zugleich

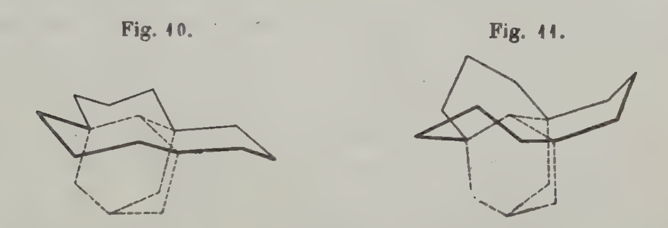


Fig. 10. Fig. 11.

als die oben angedeutete Ergänzung der Ringhälfte des zweiten (labilen) 6-Ringes durch die andere Ringhälfte in gegenseitiger symmetrieebener Lage. Bei Eliminierung des Haubenpunktes erhält man wieder einen Ring bestehend aus zwölf Ringgliedern, einen 12-Ring, der sich vom vorstehenden durch die gegenseitige Lage benachbarter Ringglieder unterscheidet.

Das zweite System mit symmetrieebener Schichtung der Ringebenen und die aus ihm herausgeschnittenen einfachsten Raumgruppierungen stellen immer

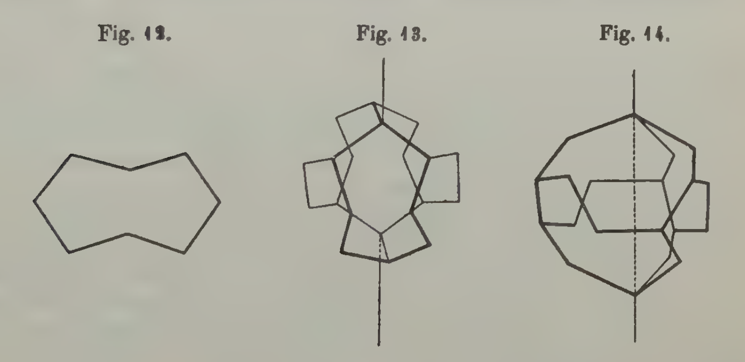


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

eine Kombination der beiden gegenseitigen Lagen der Einzelbausteine dar, und es entsteht u. a. die Frage nach der Möglichkeit eines Systems, in dem jeder Einzelbaustein zu seinen Nachbarbausteinen nur die symmetrieebene Lage hat, wie in dem Diamantstruktursystem nur die symmetriezentrale Lage benachbarter Bausteine vorkommt.

Von einer erschöpfenden Behandlung dieser Frage mag hier abgesehen und nur folgendes angedeutet werden:

Der einfachste Ring, in dem jedes Ringglied zu seinen Nachbargliedern die symmetrieebene Lage hat, wird aus acht Gliedern gebildet, ist also ein Raum-8-Ring, eine Phase der, wie die mathematische Entwicklung ergibt,

innerhalb eines Intervalls unendlich vielen Raum-8-Ringe[1]). In demselben stoßen zwei 5-Ringe, deren fünf Glieder ohne sich zu schließen in einer Ebene liegen, so aneinander, daß ihre Ebenen zueinander geneigt sind (Fig. 12).

Dieser Ring läßt sich einmal zu einer Raumgruppierung aus insgesamt 20 Einzelbausteinen bestehend (Fig. 13)[2]), das andere Mal zu einer Raumgruppierung aus ebenfalls insgesamt 20 Einzelbausteinen bestehend, ausbauen (Fig. 14). In beiden kommt nur die symmetrieebene gegenseitige Lage benachbarter Bausteine vor.

Betrachtet man nun in bezug auf Symmetrie und Symmetrieeigenschaften die einfachsten Raumgruppierungen der Fig. 8, 9, 13, 14, die schließlich als fertige Kristalle aufgefaßt werden können, so ergeben sich folgende Symmetrieverhältnisse:

Fig. 8. Eine dreizählige Symmetrieachse, drei sich in ihr schneidende Symmetrieebenen, eine Symmetrieebene senkrecht dazu, und drei in letzterer liegende zweizählige Achsen.

Fig. 9 wie Fig. 8.

Fig. 13. Eine dreizählige Achse, drei in ihr sich schneidende Symmetrieebenen, drei zweizählige Achsen in der dazu senkrechten Ebene.

Fig. 14. Eine dreizählige Achse und drei zweizählige Achsen in der dazu senkrechten Ebene.

Während der Einzelbaustein nach allen Richtungen gleiches Verhalten zeigt, die Symmetrie der Kugel hat, also isotrop ist, zeigen die Raumgruppierungen nach den verschiedenen Richtungen verschiedenes Verhalten, sind also anisotrop. Die Anisotropie der Raumgruppierungen ist auf die gegenseitige Lage benachbarter Einzelbausteine zurückzuführen. Dabei stellt sich heraus, daß die in die Augen springenden beiden gegenseitigen, die symmetriezentrale und die symmetrieebene Lagen, bei Zugrundelegung und bei durchgreifender Wahrung zu den wichtigsten Symmetrieklassen führen. Die Kombination beider gegenseitigen Lagen in einem bestimmten wechselnden Rhythmus führt zu den minder wichtigen Symmetrieklassen. Je nach dem Wechsel des Rhythmus in der Kombination beider gegenseitigen Lagen läßt sich die Mannigfaltigkeit erweitern.

Die Mannigfaltigkeit der Systeme wächst ins Unbegrenzte, wenn man jede der unendlich vielen gegenseitigen Lagen ins Bereich der Untersuchung ziehen würde. Um aber dadurch nicht ins Uferlose zu kommen, wird man aus dieser unendlichen Anzahl gegenseitiger Lagen nur die auswählen, die durch einen mehr oder minderen Grad der Symmetrie ausgezeichnet sind. Die Untersuchung über die Möglichkeit des Ringschlusses — wohlgemerkt ohne Ablenkung der Kraftrichtungen von ihrer Normallage — liefert eine erste Auswahl dadurch, daß sie eine zahlenmäßige genetische Beziehung zwischen den 4-, 6-, 8-, 12-Ringen ergibt und diese zahlenmäßige Beziehung läßt eine Beschränkung auf die Raum-4-, -6-, -8-, -12-Ringe als naheliegend und ausreichend erscheinen.

Die aus dem Diamantsystem herausgeschnittene, einfachste, tetraedrische Raumgruppierung aus zehn Elementartetraedern erfüllt, für sich betrachtet, die Grundvoraussetzung für das *C*-Atom genau so wie das Elementartetraeder

---

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **40**, 37 (1904).
2) Zeitschr. f. Kristallogr. **48**, 325, Fall 2, Fig. 9 (1910).

selbst. An der ganzen Entwicklung wird nicht das Geringste geändert, wenn man das Elementartetraeder durch diese einfachste Raumgruppierung aus zehn Elementartetraedern ersetzt. Diese Überlegungen veranlaßten mich schon 1910, in der Verallgemeinerung den Baustein als »Elementarbaustein im eigentlichen Sinne des Wortes«[1]) anzusprechen, gewissermaßen als Beantwortung der schon in der Chemikerzeitung 1905 aufgeworfenen Frage: Was ist der Baustein?[2]). Hier mögen noch folgende Bemerkungen Platz finden: Ein »Elementarbaustein im eigentlichen Sinne des Wortes« ist nach Sprachgebrauch ein Baustein, der nicht weiter zerlegbar gedacht werden muß. In der ganzen Entwicklung erscheinen nur die von einem mathematischen Punkt aus wirkenden Kräfte in ihrer gegenseitigen Wirkungsweise, und nur die gegenseitige Wirkungsrichtung ist in Betracht gezogen und spielt einzig und allein eine Rolle. Sowohl die Ringe als auch die Raumgruppierungen erscheinen als eine Anordnung von Kräften, von Kraftfeldern zum Unterschied von reinen Massepunktanordnungen. Da liegt und lag es nahe — und dieser Schluß ist vor einigen Jahren schon in Privatkorrespondenz gezogen worden — diese Anordnungen von Kraftfeldern kurz als »Elektronen«-Anordnungen anzusprechen und somit den »Elementarbaustein im eigentlichen Sinne des Wortes« in meiner bisherigen Bezeichnung kurz als »Elektron« zu bezeichnen.

Ist aber der Elementarbaustein im eigentlichen Sinne des Wortes das Elektron, sind die Ringe, Raumgruppierungen Elektronenringe, Elektronenanordnungen, dann entsteht die Frage nach dem chemischen Atom im allgemeinen und im Spezialfall des Kohlenstoffs nach dem Kohlenstoffatom im besonderen. Man müßte dann irgendeine tetraedrische Elektronenanordnung dem Kohlenstoffatom zuschreiben, und als einfachste tetraedrische Elektronenanordnung erscheint die aus dem Diamantmodell herausgeschnittene Gruppierung aus zehn Elektronen[3]); es lassen sich noch andere rein tetraedrische Elektronengruppierungen aus dem Diamantmodell herausschneiden, wie ferner noch ebenfalls tetraedrische Elektronengruppierungen, die von irgendeiner aus dem Diamantmodell herausgeschnittenen verschieden sind, sich konstruieren lassen[4]). Bei der tetraedrischen Raumgruppierung aus zehn Elektronen, wie bei jeder anderen, findet sich im Inneren der »Kern«, der von den Elektronen umgeben, eingeschlossen ist. Der weitere Ausbau führt unschwer zu den verschiedensten Elektronenanordnungen mit einem und mehr »Kernen« und zu den verschiedensten Variationen.

Eingegangen am 26. Dez. 1924.

2. Peter Tschirwinsky (in Nowotscherkassk): **Avanturinlabrador aus Poromowka, Shitomir-Distrikt, Gouv. Wolynien.** (Mit 2 Textfiguren.)

Die Farbenwandlung bei Mineralien ist eine Erscheinung, die noch nicht in allen Einzelheiten erklärt ist. In der letzten Zeit erschien speziell über Feldspate eine in dieser Hinsicht wichtige Arbeit von Olaf Andersen, wobei

1) Zeitschr. f. Kristallogr. 48, 376, Schlußsatz (1910).
2) Chemikerzeitung 29, 175 (1905).
3) Zeitschr. f. Kristallogr. 48, Tafel Fig. 4 (1910).
4) Zeitschr. f. Kristallogr. 48, Tafel Fig. 8 (1910).

die Interpositionen dem Eisenglimmer zugerechnet worden sind[1]). Ich will einige Tatsachen in betreff des Labradors eines Gabbrogesteins (Labradorit) aus Poromowka nach Beobachtungen von W. Tarassenko, die ich durchaus bestätigen kann, anführen[2]), und dazu Beweise vorbringen, daß hier vielleicht eher Titaneisen die eingeschlossene Substanz ist. Es ist bekannt, daß Farbenwandlung bei Labrador der gabbro-noritischen Gesteine in den Gouv. Shitomir und Kijew überhaupt verbreitet ist. Sie ist ausschließlich auf der Fläche *M* (010) zu sehen und ist intensiv blau oder grünlich. A. Schrauf hatte solchen Labrador aus Kamenni Brod (das heißt: felsige Furt), Distrikt Radomysl, Gouv. Kijew, eingehend mikroskopisch studiert und darüber deutsch berichtet[3]). Die Resultate seiner Beobachtungen und der von W. Tarassenko sind einander ähnlich. Im Gestein aus Poromowka überwiegen Labradorkristalle stark, die anderen Mineralien (Diallag, Olivin, Mikroperthit, Titaneisen, Apatit, rhombischer Pyroxen, Biotit und Pyrrhotin) sind als eine körnige zusammenkittende Masse in polygonalen Zwischenräumen der Labradorindividuen angehäuft[4]). Die Albitzwillinge von idiomorphem Labrador sind meist 3—5 cm, in einigen Fällen aber 10 und sogar 18 cm lang. Orientierte Dünnschliffe lassen folgende Details erkennen:

Erster Schliff nach *M*(010). Der Auslöschungswinkel gegen die Spaltrisse ist nicht sehr konstant, er schwankt zwischen 16 und 18°. Die Hauptmasse der Einschlüsse bildet undurchsichtige Mikrolithe, die ziemlich ungleichmäßig verteilt sind. Es sind meist undurchsichtige, nadelförmige Bildungen[5]). Ihre Länge (0,36 mm) kann zweihundertmal und noch mehr ihre Dicke

---

1) O. Andersen, On aventurine feldspar. Amer. Journ. Sci., 1915, ser. 4, vol. 40, p. 351—398. — Derselbe, Über Avanturinfeldspate. Zeitschr. f. Krist. **56**, 553—580 (1922).

2) W. Tarassenko, Gabbro-noritische Gesteine aus den Distrikten Radomysl und Shitomir, Gouv. Kijew und Wolynien.

3) A. Schrauf, Studien an der Mineralspecies Labradorit. Sitzb. d. K. Akad. der Wiss. Bd. LX, A. 1, H. 5, S. 997. Kamenni Brod ist relativ sehr weit (etwa 80 km nach Westen) von der Stadt Kijew entfernt, zu weit, um den an diesem Ort vorkommenden Labrador als »Labrador aus Kijew« zu bezeichnen, wie es zuweilen in ausländischer Literatur üblich ist. Im Gouv. Wolynien sind noch zwei andere Kamenni Brod bekannt.

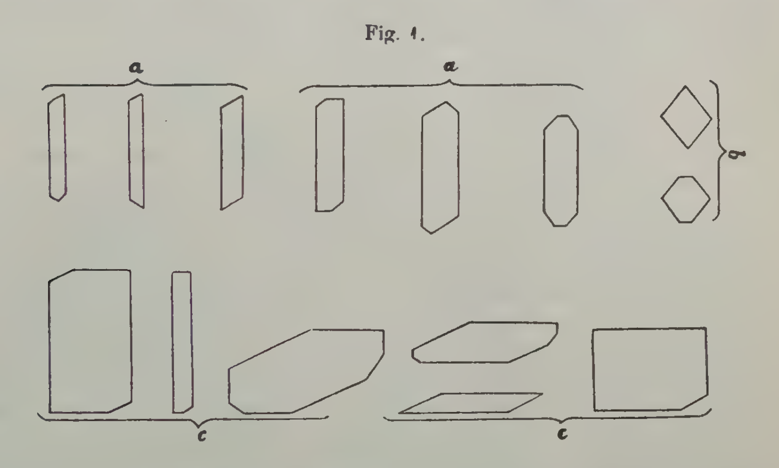
4) Direkte Messungen haben mir folgende Zusammensetzung des Labradorits ergeben (Vol. %):

	I		II	
Labrador	84,38	86,79	84,47	86,88
Orthoklas	2,41		2,41	
Diallag	1,86		1,86	
Hypersthen	0,33		0,45	
Olivin	4,53		4,53	
Biotit	0,85		0,85	
Titaneisen	4,25		4,34	
Apatit	0,47		0,47	
Pyrrhotin	0,62		0,62	
Kelyphit aus Labrador und Hypersthen	0,14		—	
Kelyphit aus Titaneisen und Hypersten	0,16		—	
	100,00		100,00	

5) W. Tarassenko gibt eine mikrophotographische Aufnahme (Tabelle III, Fig. 20). Hier sind auch andere Einschlüsse (Mikroplakithe und Mikrophyllite von Schrauf) zu bemerken.

(0,0018 mm) übertreffen. Diese Mikrolithe sind an beiden Enden dachförmig begrenzt, wie bei starker Vergrößerung auf größeren Individuen deutlich zu bemerken ist. Bei Verminderung ihrer Länge und Zunahme der Dicke entstehen die Übergangsformen zu den undurchsichtigen verlängerten, tafeligen Gebilden von 4-, 5-, 6- und 8-förmiger Gestalt. Einige davon sind in Fig. 1 a abgebildet. Die verlängerten, tafeligen Mikrolithe gehen ihrerseits allmählich in isometrische, undurchsichtige Einschlüsse über, die ganz idiomorph erscheinen und auf Fig. 1 mit b bezeichnet sind. Alle diese Bildungen gehören wahrscheinlich dem Titaneisen an, das auch im Pyroxensyenit aus Goroschki[1]) in diesen Formen leicht zu erkennen ist. Die nadelförmigen Einschlüsse sind parallel zueinander und nach der Projektion der Prismenfläche des Labradors orientiert. Die tafeligen Mikrolithe liegen ihrer Länge nach parallel zu den Nadeln. Untereinander sind die Plättchen auch parallel.

Fig. 1.



Unter den plattenartigen Einschlüssen sind einige vorhanden, die bräunlich durchscheinen. Viel seltener kommen ganz durchsichtige bräunliche (manchmal mit einem Stich ins Grünliche) Blättchen vor (Mikroplakithe und Mikrophyllite von Schrauf). Sie sind größer (manchmal erreichen sie eine Breite von 0,045 mm) und meist regelmäßig orientiert, sowohl in bezug auf Plagioklas, als auch zueinander. Ihre Umrisse sind unter c auf Fig. 1 gegeben. W. Tarassenko rechnet alle diese Bildungen zu Titaneisen, nicht ganz ausgeschlossen scheint ihm jedoch auch Eisenglanz zu sein[2]). Durchsichtige Blättchen werden bei gekreuzten Nicols gleichzeitig mit dem Plagioklas dunkel. Die Ursache solcher Erscheinung kann natürlich auf verschiedene Weise gedeutet werden. Außer nadelförmigen Einschlüssen, die nach prismatischen Spaltflächen des Labradors im Schliffe nach *M* orientiert sind, ist noch eine kleine Menge schwarzer Nadeln vorhanden, die zu den Spaltrissen (001) parallel liegen. Im Labrador sind noch spindelförmige, antiperthitische Einwachsungen von

1) Etwa 4,5 km nach direkter Linie von Poromowka entfernt.

2) Vgl. O. Mügge, Über die Minerale im Rückstand des roten Carnallits von Staßfurt und des schwarzen Carnallits von Hildesia. Zeitschrift »Kali«, 1913, VII, Heft 1.

Orthoklas zu bemerken, die untereinander parallel, aber gegen die schwarzen Nadeln etwa um 7° geneigt sind. Mit Spaltrissen nach (001) bilden sie einen Winkel von ca. 110°. Sie sind also nach der Fläche eines spitzen Makrodomas orientiert. Orthoklas (Mikroperthit) findet sich auch in größeren Individuen mit Labrador regelmäßig verwachsen; diese wurden mittels Sonstadt-Touletscher Lösung isoliert und analysiert (siehe unten). Im Dünnschliff, der aus dem farbigen Teil eines Spaltblättchens nach *M* angefertigt war, konnte man sich überzeugen, daß das Farbenspiel mit den durchsichtigen bräunlichen Tafeln in Zusammenhang steht. Im Dünnschliff, wo die farbige Erscheinung auch vorhanden ist, sieht man, daß sie fleckenartig verteilt ist. Mit der Lupe und dem Mikroskop ist zu konstatieren, daß solche farbige Fleckchen nur da vorhanden sind, wo die bräunlichen Einschlüsse liegen. Dabei gibt die Form dieser Flecke ganz genau diejenige der eingelagerten Lamellen wieder. Wo undurchsichtige, nadelförmige und tafelige Einschlüsse vorhanden sind, ist keine Farbenerscheinung wahrzunehmen. Deshalb ist zu vermuten, daß die Erscheinung durch Interferenz zweier Strahlen hervorgerufen wird, von denen der eine von der oberen Oberfläche der durchsichtigen Plättchen, der andere von seiner unteren reflektiert worden ist.

Zweiter Schliff nach *M*(010). Die Einschlüsse sind die gleichen wie im vorigen Schliffe. Unter den durchsichtigen Täfelchen von bräunlicher Farbe sind einige beobachtet worden, die eine Länge von 0,76 mm erreichen. Wie im erstgenannten Schliffe schwankt die Auslöschung von Stelle zu Stelle von etwa 16 bis 19°. Die Stellen mit verschiedenen Auslöschungswinkeln sind bald scharf begrenzt, bald allmählich ineinander übergehend. Um die eingeschlossenen Körner von Biotit, Titaneisen und Diallag herum ist ein schmaler Hof in der Substanz des Plagioklases vorhanden, in dem die Auslöschung kleiner ist, als im anliegenden Teil des Wirtes. So ist in einem Fall der erste Winkel zu etwa 12°, der zweite zu 16° bestimmt worden, in einem anderen Fall bzw. 13 und 18°. W. Tarassenko glaubt, daß diese Erscheinung durch molekulare Spannungen schon im starren Zustande hervorgerufen ist, ich aber glaube, daß hier noch rein chemische Momente zu berücksichtigen sind — es handelt sich hier auch um die Verteilung der Alkalien und des Calciums zwischen Plagioklas und eingeschlossenen Mineralien (für den Fall, wenn Titaneisen eingeschlossen ist, paßt letzte Erläuterung nicht). Die Spaltrisse (001) schließen mit der Längsrichtung der schwarzen Mikrolithe einen Winkel von etwa 115° ein. Der Austrittspunkt der positiven Bisektrix liegt meist ganz am Rande des Gesichtsfeldes. In Feldspatteilen, die an Biotit grenzen, liegt dieser Austritt viel näher zum Zentrum des Gesichtsfeldes.

Dritter Schliff nach *M*(010). Seine Eigenschaften sind den vorigen sehr nahe und es lohnt sich nicht, ihn näher zu beschreiben.

Schliff nach *P*(001). Schwarze Nädelchen und Plättchen, die steil abfallen und in derselben Richtung wie die Prismenfläche geneigt sind. Das sind dieselben Einlagerungen, die im Schnitt nach *M* parallel der prismatischen Spaltung liegen. Sehr wenige Einschlüsse liegen in der Fläche (001) nach (010) gestreckt. Außer schwarzen Einschlüssen sind noch durchsichtige bräunliche Blättchen vorhanden. Sehr dünne und zarte dunkle Linien stellen vermutlich die Querschnitte der bräunlichen Plättchen dar, die im Schliff nach *M* beobachtet wurden. Antiperthitische Struktur ist auch hier in schwachem

Grade zu konstatieren. Der Auslöschungswinkel gegen die Zwillingslamellen schwankt von 5 bis fast 7°.

Die chemische Analyse ist von W. Tarassenko an reinsten Spaltstückchen des Plagioklases von Poromowka ausgeführt worden, wobei das Material außerdem mittels schwerer Lösung in zwei Portionen geteilt wurde:

	1. Portion von der Dichte = 2,6920—2,6858	2. Portion von der Dichte = 2,6858—2,6766
SiO_2	54,78	55,32
TiO_2	0,36	0,28
Al_2O_3	28,16	28,16
Fe_2O_3	0,27	0,05
FeO	0,48	0,52
CaO	10,35	10,05
MgO	fehlt	fehlt
Na_2O	4,84	5,20
K_2O	1,45	0,97
Glühverlust	0,04	0,03
	100,73	100,58

Die berechnete Formel entspricht genau dem Labrador Ab_1An_1 oder richtiger $Or_1Ab_5An_6$.

Die Titansäure, die in beiden Analysen gefunden wurde, weist darauf hin, daß Titaneisen (Ilmenitglimmer) als solches vorhanden sein kann. Es ist aber zu wenig TiO_2 gegenüber FeO vorhanden. Berechnet auf die Formel $FeTiO_3$, müßten auf 0,48 % FeO 0,55% TiO_2 kommen, bzw. auf 0,52% FeO 0,59% TiO_2, wir haben aber im ersten Fall 0,36% TiO_2 und 0,28% im zweiten Fall. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Titanbestimmung, nach der Gewichtsmethode durchgeführt worden war, wobei immer eine kleine Menge von TiO_2 bei Eisenoxyd und Aluminiumoxyd bleibt. Eisenoxyd als solches ist jedenfalls in kleineren Mengen vorhanden als Eisenoxydul, damit ist sicher bewiesen, daß Eisenglanz, wenn überhaupt vorhanden, in kleineren Mengen als Ilmenit anwesend ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch Magnetit, der aus Fe_2O_3 sich bilden kann, Fe_2O_3 pseudomorphosiert hat und einige schwarze Stäbchen und Plättchen bildet. Grobkörniger Ilmenit ist in gabbro-noritischen Gesteinen des südwestlichen Rußlands nicht selten von Magnetit durchwachsen, er zeigt magnetische Eigenschaften und verursacht schwache magnetische Anomalien, die in der letzten Zeit von Herrn S. W. Belski studiert worden sind[1]).

Es fragt sich nun, ob die orientierten, opaken, durchsichtigen Erzeinschlüsse im Labrador von Poromowka als rein mechanische Beimischungen oder als integrierende Bestandteile, die durch Entmischung erzeugt wurden, betrachtet werden müssen?

Ich glaube, daß wir es mit dem zweiten Fall zu tun haben.

---

1) S. W. Belski, Die Abhängigkeit der magnetischen Anomalien Wolyniens vom mineralogischen Bestand der Gesteine. Verh. d. Naturforschenden Gesellschaft Wolhyniens, Shitomir, 9, 99—111 (1911). Mit 1 Tabelle und 1 Karte.

Das ist außer Zweifel für die spindelförmigen Einwachsungen von Orthoklas, da nur bei Berücksichtigung des ganzen Kaligehaltes des Labradors als *Or*-Moleküls sich für ihn die einfache Formel Ab_1An_1 (siehe oben) ergibt. Die Perthitfeldspate ist man schon gewöhnt als sekundäre Bildungen (Entmischungsprodukte) zu betrachten, und in demselben Gestein von Poromowka ist auch Mikroperthit als solcher vorhanden. Seine Zusammensetzung ist: $SiO_2 = 62,58\%$, $TiO_2 = 0,09$, $Al_2O_3 = 20,83$, $CaO = 2,10$; $Na_2O = 2,08$, $K_2O = 12,24$, H_2O bei 120° C $= 0,12$, Glühverlust 0,29, Total 100,33. Das entspricht der Formel $Or_8Ab_2An_1$. Dieser Mikroperthit enthält auch viele Einschlüsse, und zwar von ganz denselben Eigenschaften, die beim Labrador von Poromowka besprochen worden sind. Sie sind aber unregelmäßig zerstreut. Das spez. Gewicht dieses Mikroperthits schwankt von 2,59 bis 2,62. O. Andersen glaubt, daß Eisenglimmer, der nach ihm das Farbenspiel der Feldspate verursacht (es sind untersucht worden: Albit, Oligoklas, Labrador und Mikroklinperthit) früher im Zustand der festen Lösung in der Substanz des betreffenden Feldspates gewesen war. Das ist eine sehr wahrscheinliche Vermutung. Sie ist schon einmal von St. Thugutt[1]) und von mir[2]) für den Ursprung des roten Eisenpigmentes der Orthoklase ausgesprochen worden. Die ursprüngliche isomorphe Beimischung könnte hier aus Eisenorthoklas (l'orthose ferrique) $K_2Fe_2Si_6O_{16}$, der auch von P. Hautefeuille und A. Perrey künstlich erzeugt worden ist[3]), Eisenalbit $Na_2Fe_2Si_6O_{16}$ und Eisenanorthit $FeAl_2Si_2O_8$ bestehen. Was aber Titansäure anbetrifft, so kann sie in den betreffenden Verbindungen in kleinen Mengen Kieselsäure ersetzen[4]). Nach Andersen verursacht die Erhitzung bis auf 1235° das Verschwinden der Eisenglimmerlamellen und das Schillern hört auf. Eine ähnliche Erscheinung ist auch bei Mondstein (*Ab* 23%) von Kôzu und Endô konstatiert worden[5]).

Ein Lauediagramm, aufgenommen bei gewöhnlicher Temperatur, hat gezeigt, daß hier zwei Raumgitter vorhanden sind — eines davon entspricht dem Orthoklas, das andere dem Albit. Bei Anwachsen der Temperatur nähern sich die Flecken allmählich einander und fallen bei $1066-1115^\circ$ C ganz zusammen. Bei dieser Temperatur haben wir also schon eine einzige feste Phase. Es ist sehr erwünscht, Lauephotogramme von labradorisierenden Plagioklasen herzustellen, um die Rolle des Eisenglimmers oder $FeTiO_3$ näher zu erklären und den Temperatureinfluß auf das Punktbild zu untersuchen. Diallag im Gestein von Poromowka, sowie von anderen Orten der gabbro-noritischen Lakkoliten im südwestlichen Rußland, enthält regelmäßige Einwachsungen von rhombischem Pyroxen, sowie von schwarzen Nädelchen und Blättchen, die auch durchsichtig sein können. Alle diese Bildungen halte ich zum Teil für Entmischungsprodukte und glaube mit

---

1) St. Thugutt, Über den Eisenglanz als Zersetzungsprodukt der Feldspate Centralbl. für Mineralogie usw. 1910, Nr. 3, p. 65.

2) Peter Tschirwinsky, Quantitative mineralogische und chemische Zusammensetzung der Granite und Greisen, Moskau 1911, p. 44, 253, 507.

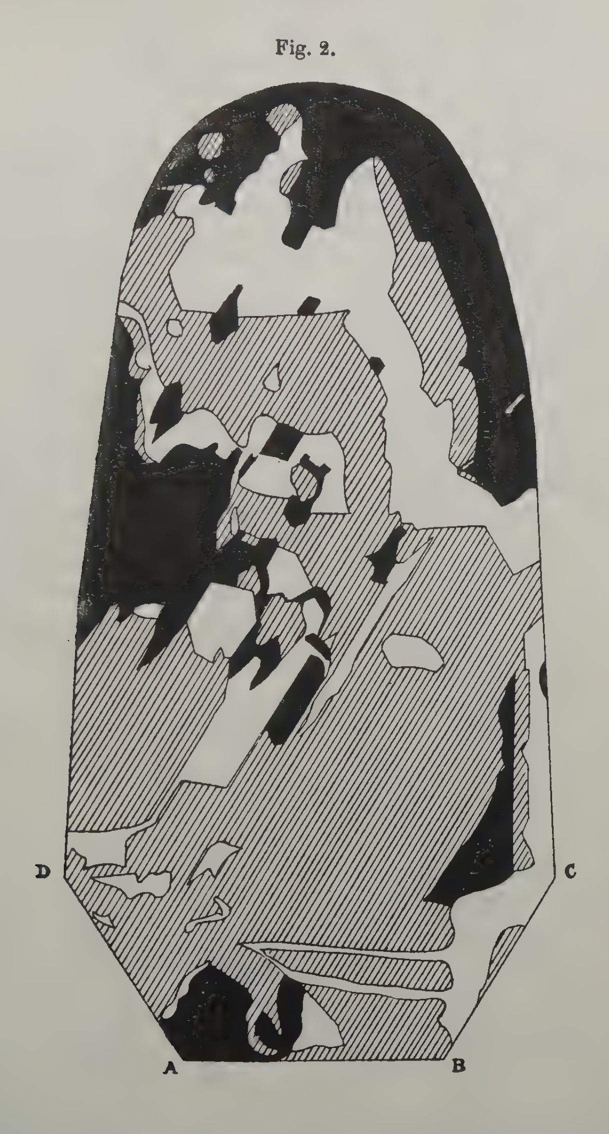
3) Comp. Rendus, Paris 1888, CVIII, p. 1150—1152.

4) Von ähnlichem Ursprung scheinen mir auch die Rutiltrichite in Quarzen der sauren Tiefengesteinen zu sein.

5) Kôzu and Endô, X-ray analysis of adularia and moonstone etc. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai, Japan, Serie 3, vol. 1, 1921, p. 1—17, 8 pls., 5 Textfig. Ref. in Min. Mag., vol. XIX, 1922, No. 97.

W. Tarassenko und H. Rosenbusch, daß wir es auch hier mit Titaneisen zu tun haben[1]). Seinerseits ist rhombischer Pyroxen (Hypersthen) hier oft

Fig. 2.



mit parallelen dünnen Lamellen von monosymmetrischem Pyroxen durchwachsen[2]). Sekundäre Bildung desselben bei Erstarrung des Gesteins ist auch

1) Vgl. noch Judd, N. Jahrb. f. Mineralogie usw. 1, Heft 3, 505 (1892).

2) Photographische Aufnahmen siehe auf der Tabelle I der oben zitierten Arbeit von W. Tarassenko (Fig. 1, 2, 3, 7, 8). Auf Fig. 4, 5, 6 ist ein Schnitt von Diallag mit Lamellen des rhombischen Pyroxen abgebildet.

zulässig. Mit anderen Worten, wir haben bei basischen, langsam erstarrenden Gesteinen oft gut entwickelte Entmischungserscheinungen, die den Ergußgesteinen meist ganz fehlen. Diese trockene Entmischung (eine einfachste Form der Differentiation in starrem Zustande der magmatischen Mineralien) kann näher verfolgt werden, wenn wir quantitative Bestimmungen nach Methoden von Rosiwal oder Delesse in diesem Falle verwenden wollen.

Im Sommer 1914 bin ich in Poromowka gewesen und habe dort Gesteine und einzelne Mineralien gesammelt. Es gibt dort zwei Steinbrüche, einer von ihnen (Eigentum von Podarewski) hat viel grobkörnigeres Gestein als der andere. Hier sind auch die eingesprengten Labradorkristalle schöner gefärbt[1]). Man sieht eine tiefblaue Farbe, manchmal mit gelblich grüner vermischt, auf den Spaltflächen nach $M(010)$. Auf $P(001)$ fehlen diese Farben gänzlich, was auch für andere Fundorte in der Umgebung gilt. Ich habe ein schönes poliertes Exemplar bei Herrn Podarewski gekauft und gebe hier eine schematische Zeichnung (Fig. 2). Leider erlauben die hohen Preise nicht, die Farben naturgetreu wiederzugeben. Auf dieser Zeichnung, die in natürlicher Größe entworfen ist, ist mit schwarzer Farbe die gewöhnliche Färbung des Labradors gekennzeichnet (die gewöhnliche Farbe ist auch schwarz), schraffierte Felder entsprechen den blau gefärbten Teilen des Minerales, die weißen Felder sind in Wirklichkeit gelblichgrün gefärbt. Es bilden hier also die grünlich gefärbten Teile meist einen Saum um die blauen oder treten als Flecke auf. Die farbigen Grenzen sind meist scharf, manchmal etwas verwischt. Die Spaltrisse nach (001) gehen in diagonaler Richtung zur Längsachse des Objektes oder mit anderen Worten zur Länge der beiden großen farbigen Flecke (also $NO—SW$)[2]). Vermutlich sind an den Stellen, die gelblichgrün gefärbt sind, die eingeschlossenen Lamellen von Fe_2O_3 oder $FeTiO_3$ dünner als diejenigen an den blauen Stellen.

Der Kristall wirkt auf die Magnetnadel nicht (geprüft mit Hilfe des empfindlichen Deklinometer, bei dem die Abweichungen mit dem Fernrohr zu beobachten sind).

Eingegangen den 12. Februar 1923.

3. W. R. Zartner (Prag): **Kristallographische und optische Untersuchungen an Monobromtyrosin.**

Rhombisch bipyramidal. Die bis 5 mm langen, bräunlich durchscheinenden Kriställchen ähneln denen von Monochlortyrosin (Bd. 59, Heft 6). Während letztere aber mehr dicktafelig nach (010) sind, sind die von Monobromtyrosin etwas mehr stenglig-säulenförmig ausgebildet. Die Flächen sind die gleichen. Für goniometrische Messungen eignen sich die Kriställchen von Monobromtyrosin nur sehr schlecht. Die Kriställchen bilden zusammenhängende Aggregate, welche erst mechanisch getrennt werden müssen. Die einzelnen Flächen geben keine einheitlichen Reflexe. Dieser Mißstand wird hervorgerufen durch Krümmung und durch aufgewachsene Subindividuen auf den Kristallflächen. Am Goniometer konnten deshalb nur Bruchkriställchen untersucht werden.

---

1) Dieser Steinbruch läßt lakkolitische Wölbung in dem Gang der Absonderungsflächen sehen.

2) Parallel der Linie BC, die mit AB den Winkel von 58° bildet.

Beobachtete Formen: 010, 110, 011. Von fünf Kriställchen, welche gemessen wurden, ergibt das bestausgebildete folgende Werte:

$$010 : 110 = 68^\circ 24'$$
$$110 : 1\bar{1}0 = 43\ 15$$
$$010 : 011 = 68\ 18$$
$$011 : 0\bar{1}1 = 43\ 26$$

Die Achsenebene ist || der Fläche (010).

$$a = \alpha,\ b = \beta,\ c = \gamma.$$

Starke negative Doppelbrechung. Dispersion der Achsen $v > \varrho$ (um α) deutlich.

$2E = 68^\circ 36'$ (Mikrometerokular)

($2E = 50^\circ 20'$ bei Monochlortyrosin)

$\gamma = 1{,}632$ (nach Schroeder van der Kolk)

($\gamma = 1{,}628$ bei Monochlortyrosin).

Die kristallographischen Unterschiede, soweit man sie überhaupt messen kann, liegen innerhalb des Bereichs der Fehlergrenze einer einzelnen Substanz (es sei da an die oft kleinen Unterschiede bei isomorphen Mineralien erinnert).

Von den optischen Konstanten ist $2E$ wie auch γ bei Monobromtyrosin größer wie bei Monochlortyrosin.

Eingegangen den 9. März 1925.

4. A. K. Boldirew: Die vom Fedorow-Institut angenommene kristallographische Nomenklatur.

Bis jetzt haben wir leider in der Kristallographie keine allgemein angenommene Nomenklatur der Formen und Symmetriearten. Unter den russischen Kristallographen ist die Nomenklatur von E. S. Fedorow[1]) und die ihr nahestehende von P. v. Groth[2]) am weitesten verbreitet. Die letztere wird auch in Deutschland und in anderen Ländern von manchen Verfassern angewandt. Diese zwei verwandten Nomenklaturen sind auf rationellen Prinzipien aufgebaut, aber man kann hier noch einige nützliche Veränderungen einführen, welche auf größere logische Strenge, Übereinstimmung und z. T. auf Einfachheit gerichtet sind.

Auf Grund aller dieser Erwägungen entstand unter den russischen Kristallographen die Idee, die Nomenklatur von Fedorow-Groth nochmals durchzusehen und vereint umzuarbeiten.

Das Fedorow-Institut der Kristallographie, Mineralogie, Petrographie und Erzlagerstättenlehre nahm die Initiative in die Hand; von ihm wurde das erste Projekt der Veränderungen ausgearbeitet, die brieflichen Mitteilungen einiger außerhalb von Leningrad wohnenden Kollegen gesammelt; alle diese Materialien wurden in drei Sitzungen verarbeitet und von genanntem Institut dann die untenstehende Nomenklatur angenommen.

---

1) Zeitschr. f. Kristallographie **21**, 594 (1893).
2) Physikalische Kristallogr. 329 u. f. (1894).

An diesen Beurteilungen haben die folgenden Kristallographen, Mineralogen und Petrographen teilgenommen:

J. M. Anscheles, Prof. D. S. Bjeljankin, Prof. A. K. Boldirew, Prof. G. W. Wulff, Prof. A. N. Zawaritzky, W. N. Lodotschnikow, Prof. W. W. Nikitin, Br. P. Orelkin, S. S. Smirnow, Prof. W. J. Sokolow, Prof. A. W. Schubnikow u. a. Herr Prof. P. v. Groth hat auch einige Bemerkungen zu den beabsichtigten Abänderungen liebenswürdig mitgeteilt. Von den hervorragenden Schülern von E. S. Fedorow konnten leider die Herren Prof. D. N. Artemjew und Prof. T. Barker (Oxford) nicht um Rat gefragt werden. Einige Neuerungen, welche D. N. Artemjew[1]) eingeführt hatte, wurden aber ebenfalls berücksichtigt. Auch Herr Prof. A. J. Malein hat als Fachgelehrter der griechischen Sprache dieser Sache große Hilfe geleistet.

Zunächst wollen wir die vom Fedorow-Institut in seinen Sitzungen schließlich angenommene Terminologie darlegen. Dabei werden wir mit der Nomenklatur der einfachen kristallographischen Formen beginnen und dann über die Nomenklatur der 32 Symmetriearten sprechen.

Die allgemeinen Grundlagen der neu umgearbeiteten Nomenklatur sind folgende:

1. Die Fedorow-Grothschen Prinzipien des Zusammensetzens der Benennungen der einfachen Formen sind möglichst streng und vollkommen durchzuführen.

2. Die Zahl der verschiedenen griechischen Wörter ist möglichst zu vermindern.

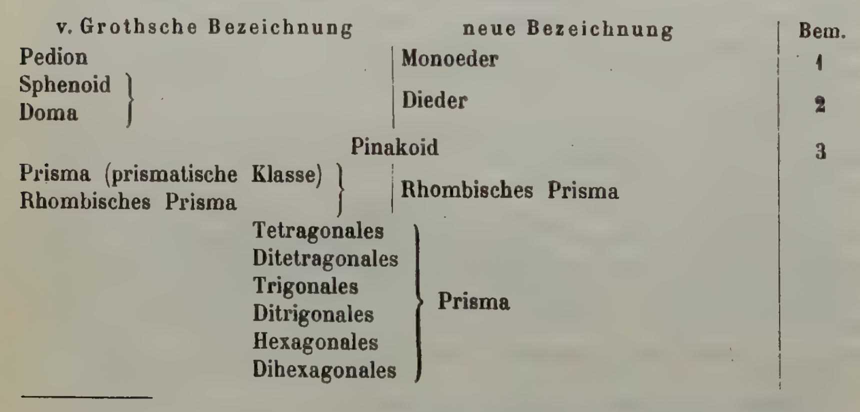
3. Jeder einfachen Form ist nur eine Benennung beizulegen, unabhängig davon, mittels welcher Symmetrieelemente diese Form abgeleitet werde.

4. Termini, welche entweder verschiedene Verfasser in verschiedenem Sinne gebrauchen, oder die grammatikalisch nicht richtig angewendet werden, sind durch neue zu ersetzen.

5. Möglichste Beschränkung der Veränderungen.

Andere Gründe für die angenommenen Veränderungen werden wir weiter unten angeben.

Nun führen wir die angenommene Nomenklatur an:



v. Grothsche Bezeichnung	neue Bezeichnung	Bem.
Pedion	Monoeder	1
Sphenoid Doma	Dieder	2
Pinakoid		3
Prisma (prismatische Klasse) Rhombisches Prisma	Rhombisches Prisma	
Tetragonales Ditetragonales Trigonales Ditrigonales Hexagonales Dihexagonales	Prisma	

1) Д. Н. Артемьев, Кристаллография. Изд. Ладыжникова. Берлин 1923.

v. Grothsche Bezeichnung	neue Bezeichnung	Bem.
Rhombische		
Tetragonale		
Ditetragonale		
Trigonale	Pyramide	
Ditrigonale		
Hexagonale		
Dihexagonale		
Rhombische		
Tetragonale		
Ditetragonale		
Trigonale	Dipyramide	4
Ditrigonale		
Hexagonale		
Dihexagonale		
Disphenoid	Rhombisches Tetraeder	
Tetragonales Disphenoid	Tetragonales Tetraeder	5
Rhomboeder		
Tetragonales		
Trigonales	Trapezoeder	
Hexagonales		
Tetragonales Skalenoeder	Ditetragonales Skalenoeder	6
Ditrigonales Skalenoeder	Dihexagonales Skalenoeder	
Tetraeder	(Reguläres) Tetraeder	5
Triakistetraeder	Trigon-Tritetraeder	7
Deltoiddodekaeder	Tetragon-Tritetraeder	7
Tetraedrisches Pentagondodekaeder	Pentagon-Tritetraeder	8
Hexakistetraeder	Hexatetraeder	9
Rhombendodekaeder	Rhombododekaeder	10
Pentagondodekaeder		
Dyakisdodekaeder	Didodekaeder	
Oktaeder		
Triakisoktaeder	Trigon-Trioktaeder	7
Ikositetraeder	Tetragon-Trioktaeder	7
Pentagonikositetraeder	Pentagon-Trioktaeder	8
Hexakisoktaeder	Hexoktaeder	
Hexaeder		
Tetrakishexaeder	Tetrahexaeder	9

Bemerkungen:

1. Diesen Namen halten wir für zweckmäßiger als »Pedion« (P. v. Groth) und »Hemipinakoid« (E. v. Fedorow), weil der erste ein neues Wort für die ganze Terminologie ist, und der zweite in Übersetzung »halbbrettähnlich« heißt, was keine klare Darstellung gibt.

2. Für diese Form sind die Namen »Hemiprisma« (E. v. Fedorow), »Doma« und »Sphenoid« (P. v. Groth) vorgeschlagen worden. Der erste

wäre nur dann gut, wenn wir »Hemirhombisches Prisma« sagten. Δῶμα heißt, aus dem Griechischen übersetzt, flaches Dach[1]), und daher paßt dieses Wort gar nicht. Sphenoid ist ein neues Wort für die ganze Terminologie; man kann ohne dieses auskommen.

Für diese Form sind manchmal verschiedene Benennungen verwendet, je nachdem sie die zweizählige Symmetrieachse oder die Symmetrieebene hat. Weil aber für jede andere Figur die Symmetrieelemente, durch welche sie gebildet wird, keinen Einfluß auf ihren Namen haben, halten wir es als unrichtig für Doma und Sphenoid diesen Doppelnamen zu behalten.

3. Der alte Name Pinakoid als Spezialfall des Dieders ist zu behalten.

4. Den Namen »Dipyramide« anstatt »Bipyramide« hatte schon lange G. Wulff vorgeschlagen und P. v. Groth hat ihn angenommen. Δι- ist das griechische Wort, bi- das lateinische.

5. Die Benennung »Sphenoeder« (E. v. Fedorow) oder »Disphenoid« (P. v. Groth) kann man hier entbehren und damit die Zahl verschiedener griechischer Wörter vermindern. Das Tetraeder der kubischen Syngonie muß man dann »reguläres Tetraeder« oder »Tetraeder« schlechthin nennen.

6. Das Adjektiv bezieht sich wie bei den Prismen, Pyramiden und Dipyramiden auf die Figur des Querschnittes der betreffenden Form. Darum muß man sagen ditetragonales bzw. dihexagonales Skalenoeder[2]).

7. Unsere Termini wurden deshalb eingeführt, weil man die Namen »Triakistetraeder« und »Triakisoktaeder« nicht nur den von v. Groth so benannten Formen, sondern auch dem Deltoiddodekaeder bzw. Ikositetraeder beigeben kann, woraus dann Verwirrung entsteht.

8. Die Namen »Pentagontritetraeder« und »-trioktaeder« sind in voller Übereinstimmung mit den vorherstehenden Namen vorgeschlagen. Sie ersetzen die Benennungen »Tetartoeder« und »Gyroeder«, diese Trümmer der alten, unrationellen Nomenklatur in derjenigen von E. v. Fedorow. In dem Schema von P. v. Groth stehen hier »tetraedrisches Pentagondodekaeder« und »Pentagonikositetraeder«, das erste ist zu lang, das zweite fordert das neue Wort »ikosi«.

9. Der Kürze wegen ersetzten wir überall »dyakis-«, »triakis-«, »tetrakis-«, »hexakis-« einfach durch »di-«, »tri-«, »tetra-«, »hex-«, (»hexa-«) nach dem Beispiel der französischen Schule[3]).

10. Es ist unrichtig, diese Form »rhombisches Dodekaeder« zu nennen, weil den Prinzipien der Nomenklatur zufolge diese Benennung heißen müßte: »Dodekaeder mit rhombischem Querschnitte«. Dagegen heißt »Rhombododekaeder« »Dodekaeder mit Rhomben als Flächen«.

Als Nebenschluß ziehen wir aus der obenstehenden Tabelle den, daß in der Kristallographie nur 47 einfache Formen existieren.

Die Terminologie der Symmetriearten ist demgemäß die folgende:

---

1) Diesen Umstand hat Herr E. A. Presnjakow in der Sitzung des Fedorow-Institut betont.

2) Und darum ist es eine Inkonsequenz, wenn bei den Trapezoedern dem Adjektiv nicht auch die Silbe »di-« vorgesetzt wird (L. Weber).

3) Siehe z. B. A. de Lapparent, Cours de Minéralogie 1899, p. 88, 89, 92 u. a.

I. Trikline Syngonie[1].

1. Monoedrisch.
2. Pinakoidal.

II. Monokline Syngonie.

3. Diedrisch axial.
4. Diedrisch anaxial.
5. (Rhombisch-) prismatisch.

III. Rhombische Syngonie.

6. Rhombisch-tetraedrisch.
7. » pyramidal.
8. » dipyramidal.

IV. Tetragonale Syngonie.

9. Tetragonal-tetraedrisch.
10. » pyramidal.
11. » dipyramidal.
12. » trapezoedrisch.
13. Ditetragonal-skalenoedrisch.
14. » pyramidal.
15. » dipyramidal.

V. Hexagonale Syngonie.

A) Trigonale Hyposyngonie[1].

16. Trigonal-pyramidal.
17. » trapezoedrisch.
18. Ditrigonal-pyramidal.
19. Rhomboedrisch.
20. Dihexagonal-skalenoedrisch.

B) Hexagonale Hyposyngonie[1].

21. Trigonal-dipyramidal.
22. Ditrigonal- »
23. Hexagonal-pyramidal.
24. » dipyramidal.
25. » trapezoedrisch.
26. Dihexagonal-pyramidal.
27. » dipyramidal.

VI. Kubische Syngonie.

28. Pentagontritetraedrisch.
29. Hexatetraedrisch.
30. Didodekaedrisch.
31. Pentagontrioktaedrisch.
32. Hexoktaedrisch.

Nun werden wir diese veränderte Terminologie mit den ursprünglichen von E. von Fedorow und P. v. Groth vorgeschlagenen in bezug auf die Zahl der benötigten verschiedenartigen griechischen Wurzeln vergleichen.

Die folgenden griechischen Wörter bilden die Nomenklatur vom Fedorow-Institut.

1. *μόνος* — einzeln, einzig.
2. *δίς* — zweimal.
3. *τρίς* — dreimal.
4. *τετρα* — vier[2].
5. *πέντε* — fünf.
6. *ἕξ* — sechs.
7. *ὀκτώ* — acht.
8. *δώδεκα* — zwölf.
9. *ἕδρα*[3] — Grundlage, Basis, Fläche (bei Vielflächnern).
10. *πίναξ* — Brett.
11. *εἰδής*[4] — ähnlich.
12. *ῥόμβος* — Rhombus.
13. *πρίσμα*[5] — Prisma.
14. *πυραμίς* — Pyramide.
15. *γωνία* — Ecke.
16. *τραπέζιον*[6] — ungleichseitiges Viereck.
17. *σκαληνός* — ungleich.

Für die Nomenklatur der Syngonie und Symmetriearten sind noch folgende Wörter hinzuzufügen:

---

1) Die Einteilung in zwei Hyposyngonien übernehmen wir von E. v. Fedorow ohne alle Veränderungen. Diese Frage, wie auch die nach dem Namen »Syngonie«, wurde aber jetzt vom Fedorow-Institut nicht nochmals betrachtet.

2) »*τετρα*« heißt »vier« nur in zusammengesetzten Wörtern. Selbständig »vier« ist »*τέτταρες, τέσσαρες*«.

3) Die erste Deutung — Sitz, Stuhl.

4) In zusammengesetzten Wörtern.

5) Von *πρίω* — zersägen.

6) *τραπέζο-ειδής* — dem ungleichseitigen Vierecke ähnlich.

18. κλίνω — ich neige.
19. σὺν — zusammen, mit, in Verbindung, vereint[1]).
20. ἄξων — Achse.
21. ἄν — ohne, nicht.
22. ὑπό — unter.
23. κύβος — Würfel.

In den Nomenklaturen von E. v. Fedorow und P. v. Groth sind für die einfachen Formen neben den ersten 17 Wurzeln außerdem noch folgende Wörter benutzt:

E. v. Fedorow

1. ἡμι- — -halb[2]).
2. bi- — zwei-[2]).
3. σφήν — Keil.
4. -κισ — -mal[2]).
5. τέταρτος — der vierte.
6. γῦρος — rund, krumm[3]).

P. v. Groth

1. πεδίον — Ebene.
2. δῶμα — Haus, flaches Dach.
3. σφήν — Keil.
4. -κισ — -mal[2]).
5. δέλτα — Buchstabe Δ.
6. εἴκοσι — zwanzig.

Wir sehen also, daß anstatt der 17 griechischen Wurzeln der neu angenommenen Nomenklatur in derjenigen von E. v. Federow und P. v. Groth 23 (= 17 + 6) notwendig waren.

Aber es ist zu erwähnen, daß in der Nomenklatur der Symmetriearten (Symmetrieklassen) von P. v. Groth zwei Wurzeln der neuen Terminologie, ἄξων und ἄν unnötig sind.

Fedorow-Institut (Berginstitut)
in Leningrad, 3. Juni 1924.

Eingegangen den 22. Jan. 1925.

5. Friedrich Rinne (Leipzig): **Zur Sammelkristallisation natürlicher Salze.** Mitteil. a. d. Instit. f. Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig. N. 191 a.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung[4]) habe ich darauf hingewiesen, daß fein gepulvertes und dann durch Pressen etwas verschweißtes Steinsalz schon durch Tempern bei 450° und 300° innerhalb der nach Willkür dabei angewandten Zeiträume von 1½ bis 17 Stunden rekristallisiert. Sylvin verhielt sich ebenso. Der Nachweis dieser ariden Sammelkristallisation des Materials, verbunden mit der Aufhebung von Verbiegungen und Verknüllungen (die beim Pulvern der Salze nicht ausbleiben können) geschah auf röntgenographischem Wege, und zwar zumeist durch Aufnahmen an der Laue-Apparatur mittels Wolframstrahlung. Die Diagramme der getemperten Salze ließen deutlich getrennte und in das Feld der Aufnahmeplatte weithin um den Primärfleck herum verbreitete Einstiche von Sekundärstrahlen erkennen, während die unerhitzten Pulver lediglich eine diffus strahlige Aureole um die Zentalstelle der Aufnahmen lieferten. Die wirre Lagerung der Punkte im Muster der getemperten Salze rührt natürlich davon her, daß die ange-

1) Terminus von Sorret — E. v. Fedorows συνγωνία kann man als Vereinigung (oder Verbindung) der Ecke übersetzen.

2) In zusammengesetzten Wortern.

3) γυρόω = γυρῶ — rings umgeben. Gyroeder-Vielflächner, welcher nur Symmetriedrehachsen und keine Symmetrieebenen hat.

4) F. Rinne, Über das Fließen fester Stoffe, insbesondere der natürlichen Salze. Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 389 (1925). Mitteil. 191 d. Min. Inst. Leipzig.

wandte Blendenöffnung nicht einen Kristall, sondern eine Anzahl solcher neben- und hintereinander umfaßt. Entsprechende Gegensätze zeigten Diagramme, die mittels Drehspektrogrammetrie aufgenommen wurden. Die frisch hergestellten, ungetemperten feinen Pulver ergaben die bekannten gleichmäßigen Interferenzbogen, während die erhitzten Proben in diesen Streifen viele einzelne Striche als Zeichen der Kornvergröberung aufweisen.

Ich sprach in der genannten Abhandlung die Vermutung aus, daß Rekristallisationsversuche an Steinsalz und Sylvin bei noch niedrigeren Wärmegraden als 350° nicht aussichtslos seien. Das hat sich bestätigt. Der in Rede stehende Effekt ließ sich nämlich bei den Experimenten am Steinsalz auch schon bei 100°, nicht mehr bei 50° beobachten. Die Versuchsdauer betrug 45 bzw. 200 Stunden. Ähnlich verhielt sich der Sylvin, ja bei ihm konnte deutlicher Erfolg nach 250 Stunden bereits bei Zimmertemperatur bemerkt werden; Sylvinerinnert somit an das Blei.

Abgesehen von dem allgemeinen physikalischen Interesse haben diese Erscheinungen eine Bedeutung für die Erklärung der oft groben Struktur der Steinsalz- und Sylvinmassen der Salzlager, da doch wohl anzunehmen ist, daß deren Material sich in feinerer und grusigerer Art als es jetzt vorliegt aus der Lösung abschied. Dabei ist indes zu bedenken, daß die Umstände in der Natur insofern verwickelter gewesen sein können als dort auch Lösungsumsätze im Spiel waren. In dem Falle vollzog sich also eine humide Sammelkristallisation, wohl als Analogon der Erscheinungen bei kristallinen Schiefern. Über die Sammelkristallisation anderer Salze soll später berichtet werden.

Eingegangen den 1. Juli 1925.

VIII. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy**.

Die Apatitgruppe und ihre Verwandten.

Apatit.

A. Allgemeine physikalische Eigenschaften.

Nachdem schon H. Haga und F. M. Jaeger (Proc. Amsterdam **18**, I, 542—558 [1916]) durch Laueaufnahmen die hexagonal paramorphe Symmetrie des Apatits bestätigt hatten, versuchte H. Hentschel (Centralbl. f. Mineralogie 1923, S. 609—626) die Raumgruppe zu bestimmen. Für die Kantenlänge des kleinstmöglichen hexagonalen Elementarparallelepipedes ergab sich: $a = 9{,}41$ A.E., $c = 6{,}88$ entsprechend $a : c = 1 : 0{,}7346$. Dieses Elementarparallelepiped enthält ein Molekül $[Ca\{(PO_4)_2Ca_3\}_3](F, Cl)_2$. Vermutlich liegt die Raumgruppe $\mathfrak{C}_{6h}^2$ vor. Sie enthält 12-, 6-, 4- und 2-zählige Punktlagen.

Über die Schleifhärte des Apatites siehe die Arbeiten von C. J. Holmquist (Geolog. Fören. i Stockh. Förhandl. **38**, 501—520 [1916] und **44**, 485—504 [1922]). Der Apatit ist weniger spröde als Fluorit. Der Fluorit erscheint gegenüber Apatit um so härter, je härter das Schleifmittel ist, außerdem fällt die Abnutzung des Apatits im Verhältnisse zu derjenigen des Fluorits mi der Korngröße des Schleifmittels. Im ganzen ist der Härteunterschied beide Mineralien nicht sehr groß. Die Abhängigkeit der Schleifhärte vom Schleifmittel verleiht der sogenannten absoluten Härte von A. Rosiwal (Mitt. Wiener Min. Ges. 1917, Nr. 80, S. 69—70) doch nur relativen Wert. Rosiwal bestimmte die Schleifarbeit in mkg, die zum Abschleifen eines Probekörpers von 1 cm^3 nach $\{10\bar{1}0\}$ von Apatit nötig ist zu **322**.

Weitere Daten und Zusammenstellungen sind in L. H. Borgström (Geolog. Fören. i Stockh. Förhandl. **43**, 521—536 [1921]) und A. Reis und L. Zimmermann (diese Zeitschr. **57**, 458—459) zu finden.

Th. Liebisch und H. Rubens (Sitz.-Ber. preuß. Ak. Wiss. 1919, XVI und XLVIII) bestimmten das Reflexionsvermögen des Apatits im Ultraroten und die Dielektrizitätskonstanten für $\lambda = 300\,\mu$. $D_{300} \parallel c = 7{,}7$; $\perp c = 10{,}5$. Der ordentliche Strahl zeigt drei, der außerordentliche zwei Reflexionsmaxima, nämlich bei 30, 45 und 140 μ bzw. bei 32 und 135 μ. Die Angabe für die Wellenlänge der beiden langwelligen Maxima beruht auf einer ziemlich rohen Schätzung.

C. Doelters (Sitz.-Ber. Ak. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **129**, 1—32 [1920]; Centralbl. 1922, 161—163 und 1923, 321—324) Untersuchungen über

Farbenveränderung ergaben folgendes: Apatite von Auburn, Schlaggenwald, Floitental, Knappenwand zeigten nach Bestrahlung mit Radiumchlorid eine braunviolette Farbe; sie waren alle stark fluoreszierend, am meisten der von Auburn. Bei einem größeren Kristall aus dem Floitentale war die Lumineszenz am Rande viel stärker als im Innern des Kristalles. Ein ursprünglich farbloser Kristall aus dem Floitentale, der durch Radiumstrahlung eine violettbraune Farbe angenommen hatte, verlor die künstliche Färbung durch Erhitzen auf 260° im Verlauf von einer halben Stunde.

E. S. Larsen (Bull. U. S. Geol. Surv. 679 [1921]) gibt folgende neuen optischen Daten für einige Mineralien der Apatitgruppe an:

Mineral	Fundort	Opt. Char.	ω	ε	Bemerkungen
Svabit $3[AsO_4]_2Pb_3 . CaF_2$	Pajsberg, Schweden	—	1,706	1,698 ± 0,003	Farblose hexagonale Prismen, Fasern.
Mimetit-Mimetesit $3[AsO_4]_2Pb_3 . PbCl_2$	Chihuahua, Mexiko	—	2,135	2,120 ± 0,010	Farblos
	Durango, Mexiko	—	2,136	2,122 ± 0,010 variabel	Pseudomorph
	Tintic-Distr., Utah	—	2,14	2,13 ± 0,01	Prismatisch
Endlichit $3[(As, V)O_4]_2Pb_3 . PbCl_2$	Hillsboro, N.-Mexiko	—	2,25	2,20 ± 0,01	Hexagonale Prismen. Gelb. Steht zwischen Vanadinit und Mimetesit.

W. Eißner (Die Änderung der Winkel des Apatits usw., sowie die optischen Verhältnisse des Apatits, Diss. Leipzig, 1913) bestimmte die Brechungsverhältnisse der Apatite von Jumilla, vom Sulzbachtal und vom St. Gotthard innerhalb —160° und 650°. Um Spannungserscheinungen auszuschalten, die unregelmäßige Winkeländerungen der benutzten Apatitprismen bewirkten (siehe S. 164 bei Morphologie), wurden die Präparate 4—5 Stunden auf etwa 800° gehalten, sodann langsam abgekühlt und nach einigen Tagen der Prüfung unterzogen. Nachfolgende Tabelle zeigt die bei Zimmertemperatur ermittelten Werte:

	He rot = 706,5 μ			*He* gelb = 587,6 μ		
	ω	ε	Doppelbr.	ω	ε	Doppelbr.
Jumilla	1,63377	1,62989	388	1,63841	1,63444	397
Sulzbachthal	1,63400	1,63104	296	1,63867	1,63565	302
St. Gotthard	1,63026	1,62792	234	1,63489	1,63244	245
	He grün = 501,6 μμ			*He* blau = 471,3 μ		
Jumilla	1,64377	1,63969	408	1,64665	1,64256	409
Sulzbachtal	1,64411	1,64093	318	1,64692	1,64369	323
St. Gotthard	1.64026	1,63769	257	1,64300	1,64044	256

Die Lichtbrechung nimmt von zirka — 60° nach höheren und nach tieferen Temperaturen hin ab. Die Werte für Temperaturen von 19° aufwärts (ermittelt in Abständen von etwa 125°) ergeben eine gerade abfallende Linie. Die Doppelbrechung wird von — 160° aufwärts stetig größer. Beim Erhitzen erwies sich der außerordentliche Strahl, beim Abkühlen der ordentliche als der stärker beeinflußte. Die Kurven lassen aus ihrem Verlauf den Schluß zu, daß die Doppelbrechung der Apatite bei sehr tiefer Temperatur positiv wird.

Die Veränderung der einzelnen Werte ist aus folgenden Differenzen ersichtlich:

		rot	gelb	grün	blau
	19°—635°				
Jumilla	ω	— 0,00203	— 0,00193	— 0,00162	— 0,00142
	ε	— 0,00352	— 0,00348	— 0,00313	— 0,00294
	Doppelbr.	+ 0,00149	+ 0,00155	+ 0,00151	+ 0,00152
	20°—625°				
Sulzbach-tal	ω	— 0,00167	— 0,00144	— 0,00115	— 0,00096
	ε	— 0,00366	— 0,00358	— 0,00320	— 0,00299
	Doppelbr.	+ 0,00199	+ 0,00214	+ 0,00205	+ 0,00203
	19°—612°				
St. Gott-hard	ω	— 0,00170	— 0,00151	— 0,00133	— 0,00115
	ε	— 0,00357	— 0,00337	— 0,00310	— 0,00309
	Doppelbr.	+ 0,00187	+ 0,00186	+ 0,00177	+ 0,00194

Bei niedrigen Temperaturen wurden die Kristalle nur für *He* gelb = 587 $\mu\mu$ untersucht. Die Resultate lauten für Apatit von

	Jumilla		Sulzbachtal		St. Gotthard	
$t =$	— 160°	— 62°	— 160°	— 65°	— 160°	— 63°
ω	1,63826	1,63848	1,63738	1,63867	1,63369	1,63493
ε	1,63459	1,63470	1,63481	1,63596	1,63196	1,63274
Doppelbr.	367	378	257	271	173	219

B. Morphologische Untersuchungen mit zugehörigen optischen Untersuchungen.

Von Autoren neuerer Arbeiten sind an Apatitkristallen folgende Formen beobachtet worden:

	m $10\bar{1}0$	a $11\bar{2}0$	c 0001	y $20\bar{2}1$	x $10\bar{1}1$	r $10\bar{1}2$	v $11\bar{2}2$	s $11\bar{2}1$	μ $21\bar{3}1$	n $31\bar{4}1$	Seltenere und neue Formen
I.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	$\lambda\{4.0.\bar{4}.21\}$, $\sigma\{10\bar{1}3\}$, $\beta\{50\bar{5}7\}$, $g\{70\bar{7}9\}$, $\delta\{40\bar{4}5\}$, $\gamma\{80\bar{8}9\}$, $\alpha\{30\bar{3}2\}$, $w\{7.3.\bar{1}\bar{0}.3\}$, $\varrho\{41\bar{5}1\}$, $i\{21\bar{3}2\}$, $o\{31\bar{4}2\}$
II.	+		+	+	+	+	+	+			
III.	+	+	+	+	+	+		+	+		
IV.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
V.	+	+	+		+		+	?	?	?	$\{40\bar{4}1\}$
VI.	+	+	+		+		+	?	?	?	$\{40\bar{4}1\}$

	m $10\bar{1}0$	*a* $11\bar{2}0$	*c* 0001	*y* $20\bar{2}1$	*x* $10\bar{1}1$	*r* $10\bar{1}2$	*v* $11\bar{2}2$	*s* $11\bar{2}1$	*μ* $21\bar{3}1$	*n* $31\bar{4}1$	Seltenere und neue Formen
VII.	+	+	+		+						
VIII.	+		+		+						
IX.	+	+	+	+	+	+		+	+	+	*K*$\{20\bar{2}7\}$*, $\{20\bar{2}3\}$*F*, $\{15.0.\bar{15}.13\}$*L**, $\{11\bar{2}9\}$ *W**
X.	+				+						
XI.	+	+	+	+	+			+	+		$\{3\bar{1}\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}6\}$?, $\{30\bar{3}1\}$, $\{3\bar{1}\bar{2}1\}$
XII.	+		+	+	+	+		+			$\{30\bar{3}1\}$, $\{6.6.\bar{12}.1\}$*
XIII.	+	+	+	+	+	+		+	+		
XIV.	+		+		+						
XV.	+	+	+		+			+	+	+	
XVI.	+	+	+		+	+		+	+		$\{10\bar{1}5\}$
XVII.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	*p*$\{31\bar{4}0\}$, *z*$\{30\bar{3}1\}$, *i*$\{21\bar{3}2\}$, *o*$\{31\bar{4}2\}$
XVIII.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	*h*$\{21\bar{3}0\}$
XIX.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	*h*$\{21\bar{3}0\}$
XX.	+		+	+	+	+	+	+			
XXI a.	+		+					+			
XXI b.	+		+	+	+	+		+			*z*$\{30\bar{3}1\}$
XXI c.	+	+	+	+	+	+		+			*h*$\{21\bar{3}0\}$
XXI d.	+	+	+	+	+	+		+	+	+	*h*$\{21\bar{3}0\}$, *z*$\{30\bar{3}1\}$

I. K. Busz (Centralbl. f. Min. 1906, 753—761). Siehe das Referat in dieser Zeitschr. **45**, 665—666.

II. L. Weber, Mineralien der Lukmanierschlucht, Büdner Oberland (Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitteil. **2**, 67—77 [1922]). Die Flächenreihe wurde sichergestellt an kleinen Kriställchen, die auf einer Apatitstufe dachziegelartig übereinanderliegen, reihenförmig angeordnet längs einer Nebenachse. Die Stellung der Individuen ist annähernd parallel. Auf die Basis der Kristalle bezogen, hat das »Dach« eine Neigung von zirka 35°. Hexagonale Bipyramiden dritter Stellung sind nicht einmal andeutungsweise entwickelt. Winkelmessungen ergaben:

$$\begin{aligned} 10\bar{1}0 : 20\bar{2}1 &= 30^\circ 30' \\ : 10\bar{1}1 &= 50 \quad 2 \\ : 10\bar{1}2 &= 66 \quad 54. \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}7354$.

Für den Winkel $(11\bar{2}2):(11\bar{2}1)$ gibt die Rechnung $19^\circ 27'$, wogegen die einzige Messung, welche möglich war, $19^\circ 41'$ lieferte. Von den Bipyramiden

ist $\{10\bar{1}2\}$ vorherrschend; die Basis ist groß und durch Vizinalflächen in Sektoren geteilt, das Prisma $\{10\bar{1}0\}$ ist gedrungen. Die Kristalle erscheinen ziemlich tafelig. Auf einer Fläche von $\{10\bar{1}2\}$ ist eine trapezoidartige, von den beiden Diagonalen durchzogene Zeichnung zu erkennen, welche das Fehlen der zu $\{1\bar{2}10\}$ parallelen Symmetrieebenen prachtvoll zur Geltung bringt. Die Farbe der Kristalle ist blaßrosa.

III. E. Hugi, Über einige Gesteins- und Mineralvorkommnisse der Wasserstollen des Kraftwerkes Amsteg, Uri (Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitteil. **3**, 263—297 [1923]). Die Dimensionen der Kristalle (Durchmesser der tafeligen bis stumpf pyramidalen Kristalle senkrecht zu c) bewegen sich innerhalb der Grenzen von wenigen Millimetern bis zu 1,5 cm. Die Ausbildung der dicktafeligen Kristalle ist bedingt durch das Vorwalten von $\{00.01\}$ und Zurücktreten der Flächen von $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$. Das starke Vorwalten von $\{10\bar{1}2\}$ erzeugt den häufig vorkommenden flach bipyramidalen Habitus. Die Amsteger Apatite zeichnen sich aus durch ihre Klarheit, ihren Glanz und ihre prächtige violette bis violettrosa Färbung, die jedoch nicht lichtbeständig zu sein scheint. Diese Lichtunbeständigkeit der Farbe konnte in auffälliger Weise auch an Mangansilikaten festgestellt werden, die sich im Amsteger Stollen als gesteinsbildend vorgefunden haben.

IV. A. Ledoux (Bull. soc. géol. de Belgique **40**, 384—387 [1913]). Farblose bis licht blauviolette Apatitkristalle am Fieschergletscher, Schweiz, in Begleitung von Quarz und Chlorit. Abgeplattet nach $\{0001\}$, seltener gestreckt nach der Kante $(10\bar{1}1)/(11\bar{2}1)$.

V. M. Seebach, Über Apatit vom Katzenbuckel im Odenwald (Verhandl. des Naturhist.-Medizinischen Vereines zu Heidelberg. N. F. 4. Heft, 452—460 [1912]). Die Formen wurden an zwölf Kristallen durch Messungen festgestellt; dominierende Formen sind $\{10\bar{1}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$, sie bedingen prismatisch-pyramidalen Habitus. Alle Kristalle sind wasserhell und schwach grünlichgelb gefärbt. Die Dichte wurde an zwei einzelnen Kristallen bei 19° C durch Suspension in Methylenjodid zu 3,215 bzw. 3,218 bestimmt, an Apatitstückchen pyknometrisch zu 3,214. Die Brechungsindizes wurden nach der Methode der Minimalablenkung ermittelt. Die Resultate lauten:

	Li	*Na*	*Tl*
$\omega =$	1,6345	1,6379	1,6410
$\varepsilon =$	1,6303	1,6336	1,6368

Die Kristalle sind sämtlich schwach pleochroitisch mit der Absorption $\varepsilon > \omega$.

VI. P. Ramdohr (Jahrb. der Preuß. Geol. Landesanst. für 1919, **40**, Teil I, 284—355). Kristalle vom Katzenbuckel im Odenwald. An zwei Kristallen wurde das Achsenverhältnis festgestellt zu $a : c = 1 : 0,7315$, wo $(10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) = 49°49' \pm 3\frac{1}{2}'$ war. Die optischen Konstanten wurden von A. Ehringhaus (Neues Jahrb. B.B. **41**, 360 [1917]) bestimmt. Sie lauten:

$t°$	$\lambda\mu\mu$	ε	ω	$\omega - \varepsilon$
18,8°	690,7	1.63013	1.63449	0,00436
20,5	623,9	.63264	.63693	429
20,6	579,05	.63479	.63922	443
23,3	546,1	.63662	.64113	451

t^0	$\lambda\mu\mu$	ε	ω	$\omega - \varepsilon$
23,4	491,6	1.64064	1.64522	458
23,4	435,9	.64652	.65116	464
21,8	404,7	.65094	.65574	480

Die Farbe ist leicht grüngelb, der Pleochroismus schwach, der außerordentliche Strahl ist stärker absorbiert. Auf etwa 400° erhitzt wurden die Kristalle intensiv gelb. Nach einmaligem Erhitzen auf beginnende Rotglut verloren die Kristalle ihre ursprüngliche Färbung, sie waren nach dem Erkalten wasserhell. Von Ramdohr wurde eine chemische Analyse ausgeführt, zu der sehr schöne, relativ große und durchaus klare, auch mikroskopisch so gut wie einschlußfreie Kristalle verwendet wurden; doch waren sie von einer dünnen Haut von Verunreinigungen bedeckt, die nicht vollständig entfernt werden konnte. Die Analysenresultate lauten:

		Mol.-Verh.		
CaO	54,16	0,967	$Ca_3P_2O_8$	0,277
Al_2O_3	0,15	—		
FeO	0,11	0,002	$Fe_3P_2O_8$	0,001
MnO	1,76	0,025	$Mn_3P_2O_8$	0,008
MgO	—	—	$CaCl_2$	0,012
K_2O	0,15	—	CaF_2	0,059
Na_2O	0,28	—	$Ca(OH)_2$	0,007
P_2O_5	40,70	0,286	$CaSO_4$	0,006
Cl	0,83	0,024	CaO (Überschuß)	0,052
F	2,23	0,117		
SO_3	0,59	0,006		
H_2O^+	0,13	0,007		
CO_2	—	—		
H_2O	0,17			
Unlösl.	0,55			
	101,81%			
ab für F u. Cl	1,15			
	100,66			

Spez. Gewicht nach M. Seebach 3,215—3,218

Qualitativ wurde auch V_2O_5 sicher nachgewiesen, SrO wurde seinerzeit von Jannasch (Doelters Handb. d. Mineralchem. 3, 300) in diesem Apatit gefunden. Der Apatit von Katzenbuckel enthält, wie die Analyse zeigt, Schwefelsäure, ebenso wie die von Brauns (siehe weiter unten) beschriebenen Apatite des Laacher Seegebietes.

VII. P. Ramdohr (loc. cit. bei VI.). Kleine Kristalle auf Klüften des Basaltes der Blauen Kuppe bei Eschwege, besonders gern vergesellschaftet mit Magnetit. Habitus meist kurz säulenförmig, Spaltbarkeit parallel (0001) sehr deutlich, im Schliff auch parallel $(10\bar{1}0)$. Drei Kristalle wurden gemessen: $(0001):(10\bar{1}1) = 39° 55' \pm 5'$ und daraus $a : c = 1 : 0,7246$. Der niedrige Wert der c-Achse deutet auf hohen Cl-Gehalt. Der Apatit ist von leicht gelblicher Farbe, ohne Pleochroismus. Die Brechungsindizes wurden an zwei klaren, sehr kleinen Kristallen am natürlichen Prisma $\{10\bar{1}0\}$ bestimmt. Die erhaltenen Werte sind:

I $\omega_{Na} = 1,6449$ II $\omega_{Na} = 1,6446$
$\varepsilon_{Na} = 1,6406$ $\varepsilon_{Na} = 1,6403$.

Eine chemische Analyse ergab folgende Resultate:

		Mol.-Verh.		
CaO	54,43	0,971	$Ca_3P_2O_8$	0,289
FeO	0,45	0,006	$CaCl_2$	0,029
P_2O_5	41,12	0,286	CaF_2	0,031
Cl	2,06	0,058	$Ca(OH)_2$	0,028
F	1,18	0,062	CaO (Überschuß)	0,024
H_2O^+	0,51	0,028		
CO_2	Sp.			
H_2O^-	0,50		Dichte = 3,157	
Unlösl.	0,85			
	101,10			
ab für Cl u. F	0,88			
	100,22%			

MnO, Na_2O, SO_3 in Spuren; K_2O und V_2O_5 fehlen. MgO und Al_2O_3 nicht bestimmt.

VIII. L. H. Borgström (Bull. Comm. géol. de Finlande, 1914, No. 41, S. 28). Säulenförmige Apatitkristalle von der Skapolithlagerstätte von Laurinkari, einer südwestlich von Åbo gelegenen Felseninsel. Die Messung ergab für die Grundpyramide im Mittel $\varrho = 40^\circ 14'$ gegen $40^\circ 16'$ in Goldschmidts Winkeltabellen. Spaltbarkeit ist nicht bemerkbar, die Bruchflächen sind immer uneben. Die lichtgelblichgrünen Kristalle besitzen einen glasartigen Glanz mit Stich ins Fettartige; sie wären klar durchsichtig, wenn nicht zahlreiche Sprünge sie trübten.

IX. J. Schetelig, Mineralogische Studien I (Norsk Geologisk Tidsskrift, 2, No. 9, 33—35 [1913]). Wasserheller Apatit als sekundäre Neubildung in Hohlräumen und Spalten eines Granitpegmatitganges in Råde, Smålenene. Es wurden kleine, flächenreiche Tafeln nach $c\{0001\}$ und größere, teils dicktafelige (nach $c\{0001\}$), teils kurzprismatische (nach $m\{10\bar{1}0\}$) Kristalle gemessen. Die neuen Formen K, L und W und die seltene Form F (zuerst von Zimányi am Apatit von Gellivara beschrieben und mit f bezeichnet, siehe diese Zeitschr. 39, 505 [1904]) wurden nur an den kleinen Tafeln beobachtet.

Die Formen wurden durch folgende Winkelmessungen sichergestellt:

	Gemessen (Mittel)	Berechnet	Δ
$0001 : 20\bar{2}7$	$13^\circ 19'$	$13^\circ 37'$	$+18'$
$: 10\bar{1}2$	22 59	22 59	0
$: 20\bar{2}3$	29 7	29 29	+22
$: 10\bar{1}1$	40 $15\frac{2}{3}$	40 $18\frac{1}{3}$	+ $2\frac{2}{3}$
$: 15.0.\bar{1}\bar{5}.13$	44 $22\frac{1}{2}$	44 23	+ $\frac{1}{2}$
$: 20\bar{2}1$	59 30	59 29	— 1
$10\bar{1}0 : 10\bar{1}1$	49 42	49 $41\frac{2}{3}$	— $\frac{1}{3}$
$: 20\bar{2}1$	30 $27\frac{1}{2}$	30 31	+ $3\frac{1}{2}$
$0001 : 11\bar{2}1$	55 45	55 $45\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$
$11\bar{2}0 : 11\bar{2}1$	34 14	34 $14\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$
$0001 : 11\bar{2}9$	9 $3\frac{1}{2}$	9 16	+ $12\frac{1}{2}$
$: 21\bar{3}1$	65 58	65 59	+ 1
$: 31\bar{4}1$	71 $52\frac{1}{2}$	71 54	+ $1\frac{1}{2}$

Die berechneten Winkelwerte sind auf das Achsenverhältnis von v. Kokscharow bezogen: $a:c = 1:0{,}7346$.

X. A. Hoel und J. Schetelig (Festskrift til Prof. Amund Helland, Kristiania 1916, S. 110—131). Apatit aus Calcit führendem Pegmatitgang von Skarvebergbugten, Seiland. Die frischen, in Calcit eingebetteten Kristalle sind chrysolithgrün, durchsichtig und glasglänzend. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit mit den bekannten Apatitkristallen von Canada, die ebenfalls in körnigem Calcit eingebettet sind.

XI. W. E. Ford (Amer. Journ. sci. 1917, XLIV, S. 245—248). Die oben angegebenen Formen zeigen ein Apatitkristall von Mt. Apatite, Auburn, Maine, der sich durch seine schöne, für diesen Fundort charakteristische Amethystfarbe auszeichnet. Er wiegt etwas über 100 gr und ist in horizontaler Richtung 4,3 cm, in vertikaler 3 cm lang.

XII. A. C. Hawkins (Amer. Min. 1922, Vol. 7, S. 27—29) Apatitkristalle von South Foster, Rhode Island, aus kleinen Höhlungen am Kontakt eines feinkörnigen Granites mit weißem, kristallinen Kalkstein, vergesellschaftet mit Biotit und Skapolith. Sie sind weiß und durchsichtig, vom sogenannten alpinen Habitus, dabei stark verzerrt. Die Messung eines Kristalles ergab folgende Werte:

	Gemessen		Berechnet	
	φ	ϱ	φ	ϱ
c 0001	—	0° 00′	—	0° 00′
a $10\bar{1}0$	0° 00′	90 07	0° 00′	90 00
r $10\bar{1}2$	0 00	23 09	0 00	22 57
x $10\bar{1}1$	0 00	40 39	0 00	40 16
y $20\bar{2}1$	0 00	59 34	0 00	59 27
z $30\bar{3}1$	0 00	67 26	0 00	68 31
s $11\bar{2}1$	30 00	55 58	30 00	55 43
* $6.6.\bar{1}\bar{2}.1$	30 00	83 49	30 00	83 31

Die neue Form $\{6.6.\bar{1}\bar{2}.1\}$ ist durch zwei schön entwickelte Flächen vertreten.

XIII. W. F. P. McLintock (Min. Mg. 1923, vol. XX, S. 140—150). Apatitkristalle aus losen Blöcken eines grobkörnigen Pegmatites von Meldon, Devonshire, in Drusen zusammen mit Turmalin, Quarz, Orthoklas, Albit und Muskowit. Die Farbe des Apatites ist tiefblau bis blaßgrün. Der Meldoner Aplit enthält neben kleinen, klaren Apatitprismen, wie sie gewöhnlich in derartigen Gesteinen vorkommen, noch größere, unregelmäßig geformte Apatitkörner von blauer Farbe, schwachem Pleochroismus und dem Brechungsindex $\omega = 1{,}630$. Das Verhältnis dieser Körner zu den anderen Bestandteilen des Aplites weist auf pneumatolytische Entstehung dieses Minerals hin.

XIV. R. Ch. Sabot, Étude cristall. et opt. d'un certain nombre de minéraux des Pegmatites de Madagaskar etc. (Dissert. Genf, 1914). Ein dunkelblauer Apatitkristall aus einer Druse im Pegmatit von Antsongombato, Madagaskar, zeigt die oben angegebenen Formen, deren Flächen folgende Winkel miteinander bilden:

$(10\bar{1}0):(01\bar{1}0) = 59°54'$ (ber. 60°); $(10\bar{1}0):(0001) = 89°52'$ (ber. 90°); $(0001):(10\bar{1}1) = 40°23'$ (ber. 40°18′).

Im Pegmatit dieses Fundortes sind gut ausgebildete Apatitkristalle selten, in unregelmäßigen Körnern ist jedoch dieses Mineral reichlich vorhanden. Sie

sind im Dünnschliff blaßblau mit schwachem Pleochroismus. Folgende Werte wurden für die Brechungsindizes erhalten:

	ω	ε
Li	1,6368	1,6337
Na	1,6390	1,6360
Tl	1,6415	1,6387

Das Vorkommen zeigt folgende chemische Zusammensetzung:

P_2O_5	CaO	MnO	Cl	F (aus Differenz)	Dichte
40,09	54,45	1,80	0,20	3,46	3,2013

Daraus ergibt sich die Formel: $3P_2O_5 . 11(Ca, Mn)O . 2(Cl, F)$.

XV. Die angegebenen Formen zeigte ein Kristall aus Pegmatit von Velká skála bei Písek (B. Ježek und A. Krejči, Rozpravy České Ak. 28 [1919]).

XVI. Tafeliger Apatitkristall vom Fuchsbau im Fichtelgebirge (K. Mieleitner, diese Zeitschr. 56, 93 [1921]). Berechnet wurde $(10\bar{1}5):(0001) = 5^\circ 59'$, gemessen $5^\circ 23'$. Häufiger kommen an diesem Fundorte prismatisch ausgebildete Kristalle mit nur c, m, a vor. Prächtige, grüne Kristalle von der Gregnitz im Fichtelgebirge zeigen die Kombination cmx (ebenda S. 95).

XVII. Apatit von Arbola, Val Devero (Ossola) (A. Bianchi, Atti della soc. ital. di sc. nat. 58, 306—332 [1919]). Beobachtet wurden als wichtigste Kombinationen: 1. $cmarxys\mu n$ (an 2 Kristallen), 2. $cmaprxys\mu n$ (an 2 Kristallen), 3. $cmarxysv\mu$, 4. $cmarxys(v)\mu ni$, 5. $cmarxyzsv\mu ino$. Das Achsenverhältnis ergab sich aus dem Mittel von 14 Messungen des Winkels $(10\bar{1}1):(0001)$ zu $c:a = 0,73293$.

Folgende Messungsresultate dienten zur Feststellung der Formen:

Winkel		Grenzwerte	Mittel	Berechnete Werte
$c:x$	$0001:10\bar{1}1$	$40^\circ 10\frac{1}{2}'$—$40^\circ 18'$	$40^\circ 14' 30''$	*
$c:r$	$0001:10\bar{1}2$	22 53 —23 1	22 $56\frac{1}{2}$	$22^\circ 56\frac{1}{2}'$
$c:y$	$0001:20\bar{2}1$	59 20 —59 32	59 25	59 $25\frac{1}{2}$
$c:z$	$0001:30\bar{3}1$	—	68 27	68 30
$c:v$	$0001:11\bar{2}2$	36 5 —36 20	36 11	36 $14\frac{1}{2}$
$c:s$	$0001:11\bar{2}1$	55 36 —55 44	55 $40\frac{1}{2}$	55 42
$c:i$	$0001:21\bar{3}2$	48 9 —48 23	48 16	48 14
$c:\mu$	$0001:21\bar{3}1$	65 $50\frac{1}{2}$ —66 5	65 55	65 56
$c:o$	$0001:31\bar{4}2$	—	56 42	56 $45\frac{1}{2}$
$c:n$	$0001:31\bar{4}1$	71 50 —71 51	71 $50\frac{1}{2}$	71 $51\frac{1}{3}$
$m:a$	$10\bar{1}0:11\bar{2}0$	29 58 —30 3	30 $0\frac{1}{2}$	30 00
$m:p$	$10\bar{1}0:31\bar{4}0$	13 43 —13 55	13 48	13 54[1]
$m:s$	$10\bar{1}0:11\bar{2}1$	44 12 —44 22	44 18	44 $19\frac{1}{2}$
$m:\mu$	$10\bar{1}0:21\bar{3}1$	30 17 —30 26	30 22	30 $22\frac{1}{4}$
$m:n$	$10\bar{1}0:31\bar{4}1$	22 28 —22 47	22 $40\frac{1}{2}$	22 $42\frac{2}{3}$
$m:\mu'$	$10\bar{1}0:3\bar{2}\bar{1}1$	46 16 —46 20	46 19	46 21
$\mu:\mu'$	$21\bar{3}1:3\bar{2}\bar{1}1$	54 20 —54 25	54 23	54 $19\frac{2}{3}$
$a:s$	$11\bar{2}0:11\bar{2}1$	34 13 —34 $19\frac{1}{3}$	34 17	34 18
$a:\mu$	$11\bar{2}0:21\bar{3}1$	26 12 —26 34	26 20	26 $18\frac{1}{2}$

1) Dana (System of miner. 1892, 763) gibt für die Form $\{41\bar{5}0\}$ den Winkel $(10\bar{1}0):(41\bar{5}0) = 13^\circ 54'$ an, es berechnet sich jedoch dieser Winkel zu $10^\circ 54'$

Winkel		Grenzwerte	Mittel	Berechnete Werte
$s:x$	$11\bar{2}1:10\bar{1}1$	26° 47′ —26° 55′	26° 50′	26° 50′
$s:r$	$11\bar{2}1:10\bar{1}2$	37 2 —37 9	37 4½	37 5
$s:y$	$11\bar{2}1:20\bar{2}1$	25 28 —25 29	25 28½	25 30
$s:i$	$11\bar{2}1:21\bar{3}2$	11 29 —11 32	11 30½	11 21½
$x:i$	$10\bar{1}1:21\bar{3}2$	—	15 20	15 28½
$x:v$	$10\bar{1}1:11\bar{2}2$	18 51 —18 53	18 52	18 50⅔
$\mu:z$	$21\bar{3}1:30\bar{3}1$	—	17 46	17 47
$\mu:x$	$21\bar{3}1:10\bar{1}1$	29 42 —29 48	29 44	29 42
$\mu:y$	$21\bar{3}1:20\bar{2}1$	18 3 —18 8	18 5½	18 9
$\mu:r$	$21\bar{3}\bar{1}:10\bar{1}2$	44 37 —44 43	44 40½	44 37¼
$r':r$	$1\bar{1}02:10\bar{1}2$	22 17 —22 29	22 26½	22 28½
$n:o$	$31\bar{4}1:31\bar{4}2$	—	15 9	15 6

Diese Apatite sind von früher ausgeschiedenem Glimmer und Mikroklin und später gebildetem Quarz und Calcit begleitet. Sie finden sich in Gneisklüften und wurden aus Schutt südlich Punkt 2904 gesammelt. Der Habitus ist kurzsäulig. $\{10\bar{1}0\}$ dominiert über $\{11\bar{2}0\}$. Die Formen $\{11\bar{2}1\}$ und $\{21\bar{3}1\}$ sind ungefähr gleichwichtig. $\{10\bar{1}2\}$ ist wichtiger als $\{10\bar{1}1\}$ und $\{20\bar{2}1\}$. Eine scheinbar hemimorphe Ausbildung nach der c-Achse ist hier und da vorhanden.

Dem Vorkommen benachbart ist dasjenige, welches L. Desbuissons (La Vallée de Binn. Lausanne 1909) von der italienischen Seite des Ofenhornes beschrieben hat (loc. cit. S. 75). Diese Apatitkristalle sind von Periklin, Titanit, Epidot, Quarz, Amphibol und Chlorit begleitet und lassen neben den schon von Desbuissons beschriebenen Formen $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{21\bar{3}1\}$ noch $\{10\bar{1}2\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{30\bar{3}1\}$, $\{31\bar{4}1\}$ erkennen. $a:c = 1:0,73142$.

Die Dichte des Apatites von Arbola = 3,160. Eine qualitative Analyse zeigte, daß es sich um einen Fluorapatit handelt, der nur Spuren von Chlor enthält.

In der gleichen Arbeit beschreibt Bianchi Apatitkristalle von der Rossa im Val Devero. Sie sind vergesellschaftet mit Titanit, Magnetit, Bustamit, Ilmenit, Chlorit in Klüften des Diallagserpentins. Die beobachteten Formen sind unter XVIII. angegeben. Es sind farblose oder lichtgrünliche Kristalle von prismatischem Habitus. $c/a = 0,72975$, dem entspricht $(0001):(10\bar{1}1) = 40° 7' 10''$.

Folgende Winkelwerte wurden erhalten:

Winkel		Grenzwerte	Mittel	Berechnet
$c:x$	$0001:10\bar{1}1$	40° 6½′—40° 8½′	40° 7′ 40″	40° 7′ 10″
$c:s$	$0001:11\bar{2}1$	55 32 —55 37	45 34 30	55 35
$c:r$	$0001:10\bar{1}2$	22 50 —22 52½	22 51	22 50 50
$m:s$	$10\bar{1}0:11\bar{2}1$	44 21 —44 24	44 22 40	44 24 20
$x:s$	$10\bar{1}1:11\bar{2}1$	26 46 —26 49	26 47 30	26 48
$r:s$	$10\bar{1}2:11\bar{2}1$	37 00 —37 2½	37 1	37 2 10
$s':s$	$2\bar{1}\bar{1}1:11\bar{2}1$	48 42 —48 44	48 43	48 43 10
$x:x'$	$10\bar{1}0:01\bar{1}1$	37 32 —37 33½	37 32 50	37 35 20
$x:r'$	$10\bar{1}0:01\bar{1}2$	33 53 —33 57	33 55 20	33 55 10
$r:r'$	$10\bar{1}2:01\bar{1}2$	22 22 —22 24	22 22 50	22 23 20

Licht- und Doppelbrechung sind stark; ähnliche Werte fand Bianchi für Apatit vom Val Malenco, der auch in anderer Hinsicht Ähnlichkeit mit dem Apatit von Rossa zeigt. Die Brechungsindizes sind für Apatit von

Filter		Rossa			Val Malenco		
Serie Fueß)	λ	ω	ε	$\omega-\varepsilon$	ω	ε	$\omega-\varepsilon$
a	650 $\mu\mu$	1,64687	1,64178	0,00509	1,64702	1,64198	0,00504
b	660—610	1,64873	1,64339	534	1,64883	1,64354	529
c	620—590	1,65041	1,64492	549	1,65039	1,64504	535
d	595—555	1,65210	1,64645	565	1,65160	1,64612	548
e	550—520	1,65420	1,64839	581	1,65392	1,64842	550
f	520—465	1,65671	1,65075	596	1,65645	1,65080	565
g	470—410	1,66213	1,65588	625	—	—	—
D-Linie (*Na*)	589 $\mu\mu$	1,65067	1,64517	0,00550	1,65084	1,64553	0,00531

Das spezifische Gewicht des Apatites der Rossa ist 3,155.

Genauere Bestimmungen ergaben für *Li*-, *Na*- und *Tl*-Licht:

	Li (671)	*Na* (589)	*Tl* (535)
ω	1,64740	1,65078	1,65403
ε	1,64231	1,64538	1,64836
$\omega-\varepsilon$	0,00509	0,00540	0,00567

Der Apatit scheint ein ziemlich halogenarmer Apatit zu sein.

Eine chemische Analyse des Apatites von Rossa ergab die Resultate:

P_2O_5	41,63	Cl	0,05
CuO	55,25	F	Sp.
MgO	0,29	OH	0,24
Al_2O_3 } Fe_2O_3 }	0,90	H_2O bei 110°	0,08
		Unlösl.	1,30
		Total	99,74

aus denen folgende Formel abgeleitet wird: 3 $Ca_3[PO_4]_2 . CaO . 0{,}16\, Ca[OH]_2, Cl_2]$. Es ist folglich ein Oxyapatit vom Typus des »Voelkerites«. Die Dichte wurde zu 3,155 bestimmt. Die erhaltenen Daten stehen im Einklang mit der Theorie von H. Baumhauer (diese Zeitschr. **45**, 555—568 [1908]) hinsichtlich der Beziehung des Chlorgehaltes der Apatite zu ihrem spezifischen Gewicht, ihren geometrischen und optischen Konstanten.

XIX. Kleine, tafelige Kristalle vom Valle della Gava (E. Repossi, Atti soc. ital. sc. nat. Milano. **57**, 131—155 [1918]). Sie sind mit Granat und Chlorit vergesellschaftet. $a:c = 1:0{,}72901$. Folgende Winkelwerte sind angegeben:

Winkel	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
$10\bar{1}0 : 10\bar{1}1$	49° 47′—49° 57′	49° 52½′	*
$10\bar{1}0 : 11\bar{2}0$	29 52 —29 58	29 56	30° 00′
$10\bar{1}0 : 1\bar{1}00$	59 56 —60 6	60 00	60 00
$10\bar{1}0 : 21\bar{3}0$	18 40 —19 7	19 3	19 6
$11\bar{2}0 : 21\bar{3}0$	10 54 —11 5	11 00	10 54
$0001 : 10\bar{1}0$	39 23 —39 27	39 25	40 7½

Winkel	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
$0001 : 10\bar{1}2$	22° 10′—22° 54′	22° 40′	22° 51′
$0001 : 20\bar{2}1$	—	59 20	59 26
$10\bar{1}0 : 20\bar{2}1$	—	30 40	30 34
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}2$	16 59—17 19	17 12	17 16½
$0001 : 21\bar{3}1$	—	65 49	65 51
$21\bar{3}0 : 21\bar{3}1$	24 4—24 11	24 7½	24 9
$0001 : 11\bar{2}2$	—	36 13	36 8
$11\bar{2}2 : 11\bar{2}1$	19 28—19 34	19 31	19 27
$0001 : 11\bar{2}1$	55 41—55 46	55 43	55 35
$11\bar{2}1 : 11\bar{2}1$	—	68 25	68 50
$10\bar{1}0 : 11\bar{2}1$	44 19—44 38	44 26	44 24
$10\bar{1}0 : 21\bar{3}1$	30 20—30 37	30 26	30 26
$11\bar{2}1 : 21\bar{3}1$	13 42—13 59	13 51	13 58
$10\bar{1}0 : 31\bar{4}1$	—	22 33	22 46
$31\bar{4}1 : 21\bar{3}1$	—	7 52	7 40

XX. Die angegebenen Formen wurden von E. Ammermann (Centralbl. Min. 1924, S. 577—580) an Kristallen eines Fluorapatites beobachtet, die sich auf Kontraktionssprüngen von Konkretionen, welche bei Achmer, nördlich Osnabrück lagenweise im Jura enthalten sind, reichlich vorfinden. Der Apatit bildet farblose oder rosa gefärbte Kristalle mit dünntafeligem Habitus.

XXI. K. A. Grönwall (Geol. För. Förh. 38, 411—434 [1916]) unterscheidet bei Apatitkristallen von Nordmarken zwei Typen: tafelige Kristalle zeigen die Kombinationen a und b, prismatische die Kombination c.

Das Achsenverhältnis wurde im Mittel zu $a : c = 1 : 0{,}7326$ berechnet. Eine von R. Mauzelius ausgeführte chemische Analyse ergab folgende Resultate:

Unlösl.	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MnO	F_2	Cl_2	H_2O
0,07	42,17	0,08	55,91	0,06	3,07	0,05	0,06

Dichte = 3,194. An einem Kristall vom Typus b wurden für die Brechungsindizes die Werte gefunden:

$$\text{für } Na \begin{cases} \omega = 1{,}6377 \\ \varepsilon = 1{,}6352 \end{cases} \qquad \text{für } Li \begin{cases} \omega = 1{,}6347 \\ \varepsilon = 1{,}6324 \end{cases}$$

Ein nahezu bipyramidaler Kristall von Bolandsgrufvan bei Persberg zeigte die Kombination d. Winkelmessungen ergaben für die c-Achse den Wert 0,73333.

An 20 Apatitkristallen von Ehrenfriedersdorf i. S. ermittelte J. Lorenz (Ber. math.-phys. Kl. der Sächs. Ak. d. Wiss. Leipzig 73, 249—270 [1921]) die Vizinalbildungen der Prismenzone mittels Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer. Es wurden 89 Vizinalformen gefunden, wobei rechte und linke Formen unterschieden werden. Die Häufigkeit ihres Auftretens ist in einer Tabelle angegeben und wird auch durch Häufigkeitskurven veranschaulicht. Aus der Tabelle und den Kurven geht hervor, daß sich die Streifung zu beiden Seiten von $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$ gruppiert, wobei die Entwicklung um $\{10\bar{1}0\}$ stärker ist. Von $\{10\bar{1}0\}$ aus erstrecken sich die Vizinalen bis zirka 15° nach rechts und zirka 11½° nach links, während die Verbreitung um $\{11\bar{2}0\}$ nur zirka 9½° bzw. zirka 10½° beträgt. Es entsteht auf diese Weise

beiderseits des Grundprismas ein von der Streifung kaum berührter Raum in der Nachbarschaft der typischen Form $\{21\bar{3}0\}$, der rechts zirka $4\frac{1}{2}^{\circ}$ und links zirka 9° breit ist, und in dem, von wenigen Ausnahmen abgesehen, keine Vizinalbildung stattfindet. Rechte und linke Formen sind an den einzelnen Kristallen wie in der Gesamtheit der gemessenen Vizinalen ungefähr in gleicher Zahl vertreten.

In der gleichen Arbeit berichtet Lorenz über zahlreiche Ätzversuche an Apatit; sie wurden auf Flächen von $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ und $\{0001\}$ ausgeführt; als Ätzmittel dienten HNO_3, HCl, H_2SO_4, KCl, $KHSO_4$ in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen. Ätz- und Lichtfiguren wurden mikroskopisch und am zweikreisigen Goniometer untersucht; die Ergebnisse sind durch Abbildungen der Ätzfiguren, sowie durch gnomonische und stereographische Projektionen veranschaulicht. Sie bestätigen die Zugehörigkeit des Apatites zur hexagonal-bipyramidalen Klasse. Es ergibt sich, daß beim Apatit die Lichtpunkte und -züge zum Teil genau in den Hauptzonen liegen, anderseits sehr häufig in Vizinalzonen verlaufen, die von ersteren um einen geringen Betrag abweichen. Anschließend wurden die Lösungserscheinungen an Kugeln studiert und Untersuchungen an Pinakoidalkörpern vorgenommen, um Beziehungen über den Einfluß der Kristallform auf den Lösungsvorgang festzustellen. Die Versuche bestätigen den allgemein gültigen Satz von den reziproken Beziehungen zwischen Wachstums- und Lösungsformen.

Die Änderung der Winkel bei Apatit in Abhängigkeit von der Temperatur prüfte W. Eißner (Diss. Leipzig, 1913). Als Untersuchungsmaterial dienten Kristalle vom St. Gotthard (I), von der Knappenwand im Sulzbachtal (II) und von Jumilla (III). Bei den Messungen im Gebiet von — 160° bis ungefähr 650° zeigten sich zunächst unregelmäßige, sprunghafte Änderungen, die Verf. auf innere Spannungen zurückführt. Durch längeres Glühen bis auf 800° glaubt Verf. die Spannungserscheinungen beseitigt zu haben. An geglühten Kristallen ausgeführte Messungen ergaben folgende Resultate:

Apatit I ∢ $(0001):(10\bar{1}1)$		Apatit II ∢ $(0001):(11\bar{2}1)$		Apatit III ∢ $(10\bar{1}1):(\bar{1}011)$	
— 160°	40° 17′ 17″	— 160°	55° 45′ 5″	— 160°	80° 25′ 0″
23	40 16 18	20	55 44 15	20	80 23 35
157	40 15 54	154	55 44 0	154	80 22 50
252	40 15 39	267	55 43 57	267	80 22 31
355	40 15 36	360		360	
477		483	55 43 40	485	80 22 20
575	40 15 26	593		626	
646		652		648	

Daraus wurde berechnet für

Apatit I:

$A\text{-}V.a = 1$	$(0001):(11\bar{2}1)$	t
$c = 0{,}733599$	55° 43′ 22″	20° = urspr. Wert
0,733707	55 43 36	23 = n. d. Glühen
0,734133	55 44 32	— 160 = bei tiefst. T.
0,733332	55 42 47	646 = bei höchst. T.

Apatit II:

	$(0001:10\bar{1}1)$	t
$c = 0{,}733775$	$40^\circ 16' 27''$	18°
$0{,}734004$	40 16 59	20
$0{,}734387$	40 17 52	— 160
$0{,}733736$	40 16 22	652

Apatit III:

	$(0001):(10\bar{1}1)$	$(0001):(10\bar{2}1)$	t
$c = 0{,}731647$	$40^\circ 11' 32''$	$55^\circ 39' 6''$	18°
$0{,}731762$	40 11 48	55 39 21	20
$0{,}732064$	40 12 30	55 40 1	— 160
$0{,}731488$	40 11 10	55 38 43	648

Es ist somit auf gleiche Flächen $(0001):(10\bar{1}1)$ bezogen für

Apatit I die Summe der Änderung innerhalb	806° — $1' 51''$
» II » » » » »	812 — 1 30
» III » » » » »	808 — 1 18

wobei bei allen drei Vorkommen die stärkste Änderung im Gebiete der Kältezonen liegt; im Vergleich mit anderen in dieser Hinsicht untersuchten Mineralien sind jedoch die Winkeländerungen der Apatite an und für sich sehr gering.

C. Besondere Vorkommnisse und Chemismus.

Im Kalkstein des Parainengebietes gehört der Apatit zu den gewöhnlichsten Mineralien (A. Laitakari, Petrographie und Mineral. der Kalksteinlagerstätten von Parainen [Pargas], Dissert. Helsingfors, 1921). Er tritt entweder in Kristallen und Kristallgruppen oder als körnige Masse zusammen mit Fluorit an den Kontakten auf, außerdem auch als zerstreute Körnchen in den meisten Gesteinen der Gegend, vor allem in Pegmatitgängen, die den Kalkstein durchsetzen. Es ist im wesentlichen ein F-Apatit, der als isomorphes Gemenge ein wenig CO_2- und Cl-Apatit enthält. Laitakari fand in blauem Apatit von Skräbböle 0,12% Cl, in rotem von Samfälligheten — 0,10% Cl. B. Aarino erhielt als Mittel von zwei CO_2-Bestimmungen für Apatit von Skräbbölle 0,65%, von Ersby 0,45% CO_2. (Aarino hatte außerdem den CO_2-Gehalt von Apatit folgender zwei Fundorte bestimmt: Turku, Laurinkari zu 0,32% CO_2, Ontario, Perth zu 0,55% CO_2). Die Farbe der Pargaser Vorkommnisse ist braunrot bis blaugrün, es gibt auch solche, deren ein Ende rötlich, das andere blaugrün ist. Am Apatit von Ersby bestimmte Laitakari die Brechungsindizes für Na-Licht. Es ist $\omega = 1{,}6342$, $\varepsilon = 1{,}6307$.

Farblose, nach der Vertikalachse gestreckte Kriställchen, mit den optischen Eigenschaften des Apatites, beobachtete A. Lacroix (Bull. soc. fr. de minéral. **46**, 109—116 [1923]) im Steinmeteoriten vom 10. Juli 1914, Saint-Sauveur, Haute Garonne. Sie liegen eingeschlossen im Eisenmetall des Meteoriten. Es ist das erstemal, das morphologisch entwickelter Apatit in einem Meteoriten nachgewiesen wird, während xenomorphe Vorkommnisse von Calciumphosphat schon öfters beschrieben worden sind (siehe z. B. G. P. Merrill, Amer. Journ. sc. **43**, 322 [1917]). Neuerdings entdeckten E. V. Shannon und E. S. Larsen (Americ. J. sc. **9**, 250—260 [1925]) in verschiedenen Meteoriten neben Merrillit (siehe diese Auszüge **61**, 575) einen Chlorapatit mit $\omega = 1{,}655$ und $\varepsilon = 1{,}651$. Dichte = 3,20.

Über Apatit aus dem Magnesitbruch im Sunk, Steiermark, siehe die Arbeit von O. Großpietsch (diese Zeitschr. **54**, 461—466 [1915]), über Apatit aus Phosphatpegmatiten von Hagendorf in Bayern siehe F. Müllbauer (diese Zeitschr. **61**, 318—336 [1925]).

Pleochroitischen Apatit fanden H. Lynes und W. C. Smith (Geolog. Mg. 58, 206—215 [1921]) in Mugearit von Wadi Ghindi, Darfur. Die kleinen Apatitprismen sind durch Einschlüsse braun gefärbt und zeigen den Pleochroismus: n_α = dunkel rauchbraun, n_γ = gelblich braun. Ähnliche Apatite hat auch H. H. Thomas (Quart. Journ. Geol. Soc. **67**, 197) in Mugeariten von East Lothian und von Pembrokeshire beobachtet. Nach F. Drescher (Eruptivgesteine der Insel Flores, Dissert. Basel 1921) zeigen stark bestäubte Apatitsäulchen aus Augitandesit von Liana (Endeh), deutlichen Pleochroismus: n_α = grau, n_γ = braun. Intensiv pleochroitischen Apatit fand P. Ramdohr (Notizblatt des Vereins für Erdkunde und der Hessischen Geol. L. A. zu Darmstadt, V. Folge, Heft 5, 149—190 [1923]) im Olivingabbro des Böllsteiner Gebietes im Odenwald. ε = intensiv blaugrau, ω = braun bis braunrot (heller). Der Pleochroismus ist zonar. Bei sehr starker Vergrößerung und intensiver Beleuchtung ist zu erkennen, daß die Färbung auf äußerst feine, stabförmige Einlagerungen parallel c zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, daß es ein Medium von der Absorptionsstärke eines »opaken« Erzes ist. Pleochroitischen Apatit fand H. G. Backlund (Nachrichten Akad. Wissensch. Petrograd, 1915, S. 119) in Nordmarkit am Flusse Tschu, Turkestan: n_α = grell blau, n_γ = hellbraun. Die Apatitprismen haben Ähnlichkeit mit Turmalin, nur mit umgekehrter Orientierung des Absorptionsschemas. Ihre Farbe gleicht der des *Mn*-haltigen Apatites von Vakin'-Ankaratra, Madagaskar. Apatiteinschlüsse in Lepidomelan sind zuweilen von einem dunkelgefärbten Saum umgeben, der jedoch sich nur selten zu einem echten pleochroitischen Hof ausbildet. Isolierte pleochroitische Apatitkristalle beobachtete A. Lacroix in den Pegmatiten von Madagaskar bei Itrongay (Minéral de Madag. **1**, 354). Sie erreichen eine Länge von 2 cm bei einer Breite von 1 bis 3 cm. Dichte = 3,18. Sie sind von smaragdgrüner Farbe, bisweilen durchsichtig. Ihr Pleochroismus ist bei einer Dicke von einigen Millimetern sehr intensiv: ε = hell grüngelb, ω = meergrün mit $\omega > \varepsilon$. Die Brechungsindizes sind die eines Fluorapatites, und zwar ω = 1,6386, ε = 1,6343 für *Na*-Licht.

Nach R. Brauns (Neues Jahrb. B.-B. **41**, 60—92 [1917]) gehören im Laacher Seegebiet die Auswürflinge, in denen Apatit eine Rolle spielt, zu folgenden Gruppen:

I. Sanidinit; miarolitische Auswürflinge, in denen Apatit in oft wasserklaren Kristallen sowohl eingewachsen wie in Drusenräumen vorkommt. Nach dem Auftreten dieser Kristalle und der Form ihrer Einschlüsse (farbloses Glas, Magnetit in zierlichen, in der Richtung der Hauptachse aneinander gereihten Kriställchen; auf Rissen oder an der Außenseite kommen noch zarte, gelbrot durchsichtige Häutchen von Eisenoxyd hinzu) schließt Verfasser, daß sie durch pneumatolytische Prozesse entstanden sind. An einigen Kristallen dieses Vorkommnisses wurden Winkel gemessen und die Brechungsexponenten bestimmt. Aus den Werten $01\bar{1}1 : \bar{1}101$ = 37° 41′ 36″ wurde die c-Achse zu 0,73306 berechnet. Hieraus ergibt sich: $10\bar{1}0 : 10\bar{1}1$ = 49° 45′ 10″ und $10\bar{1}1 : \bar{1}011$ = 80° 29′ 40″; Messungen an verschiedenen Kristallen ergaben für diese Winkel: 49° 44′ 15″,

49° 45′ 40″, 49° 44′ 44″, 49° 48′ 20″, 49° 47′ 25″, bzw. 80° 30′ 30″, 80° 28′ 42″. Für die Brechungsexponenten wurden folgende Werte erhalten:

	I		II	
	ε	ω	ε	ω
Li	1,6317	1,6351		
Na	1,6350	1,6383	1,6346	1,6379
Tl	1,6383	1,6416		

II. Hauynsanidinit. Wasserklare Kriställchen mit der Pyramide als Endbegrenzung; in Drusenräumen ist Apatit vergesellschaftet mit Augit, Titanit, Magnetit und Hauyn. Aus der salzsauren Lösung eines vollkommen reinen Kristalles schieden sich reichlich Gipskriställchen aus, somit ist es ein Sulfatapatit.

III. Trachyt. Apatit tritt nur untergeordnet in mikroskopischen Kristallen auf.

IV. Gesteine vom Charakter der Cancrinit-, Nephelin- und Noseansyenite. Apatit als Drusenmineral ist sehr selten. In einem Hohlraume eines Noseansanidinites fand Verfasser neben Aegerinaugit, Hauyn und Nosean bis 3 mm lange und 0,15 mm dicke Apatitkriställchen in farblosen, glänzenden Prismen mit basischer Endbegrenzung, z. T. auch weiß und dann matter. Auf Grund einer mikroskopischen und mikrochemischen Prüfung dieser Kriställchen glaubt Brauns annehmen zu dürfen, daß hier Verwachsung eines normalen, optisch negativen Apatites mit einem optisch zweiachsig positiven Karbonatapatit vorliegt. Unter dem Namen Dahllit ist schon von Brögger und Bäckström (Neues Jahrb. **2**, 223 [1890]) ein Karbonatapatit beschrieben worden[1]), identisch mit ihm scheint der von W. Tschirwinsky (Centralbl. f. Min. 1907, S. 279) beschriebene Podolit zu sein (siehe diese Zeitschr. **48**, 559 [1911]). A. Rogers berichtete über einen Karbonatapatit von Nevada (siehe diese Zeitschr. **52**, 209—217 [1913]). Alle diese Vorkommnisse unterscheiden sich jedoch von dem Laacher Apatit durch ihren optisch negativen Charakter. Wie die Referate auf S. 596 Bd. **61** dartun, ist jedoch der künstliche Karbonatapatit ebenfalls optisch negativ.

V. Hornblendereiche, schaumig-glasige Auswürflinge. An dem in ihnen vorkommenden wasserklaren Sulfatapatit ist eine chemische Analyse ausgeführt worden (siehe S. 168 Analyse B).

VI. Schaumig-glasige Auswürflinge mit basaltischer Hornblende und Augit. In Hohlräumen treten neben winzigen Augitkriställchen, auf denen bisweilen Magnetit aufsitzt, glänzende, wasserklare, gelegentlich zart violett gefärbte Apatitsäulchen auf, die Verfasser für pneumatolytische Bildungen hält.

VII. Grobkörnige, an Augit und Hornblende reiche Auswürflinge. Winzige, klare, nahezu farblose Apatitkriställchen sind in der Grundmasse reichlich vorhanden, daneben wurden große Apatiteinsprenglinge mit Dimensionen bis zu 27/15 mm gefunden; sie sind gelblichweiß und trübe. Wie die unter C (S. 168) angegebene Analyse zeigt, sind sie reich an Schwefelsäure und arm an Chlor.

Nach seinem spezifischen Gewicht gehört der Laacher Apatit zu den schwereren, was aus seinem Gehalt an Schwefelsäure zu erklären sein dürfte. Die Dichte klarer Kristalle aus Sanidinit betrug 3,207, 3,202, 3,196.

1) Über »Dahllit von Kangerdluarsuk« siehe O. B. Bøggild, diese Zeitschr. **55**, 417—424 (1920).

Chemische Analysen (in Dr. Gilberts öffentlichem Laboratorium) wurden ausgeführt an: (A) Kristallen aus Sanidinit mit der Dichte von 3,196 bis 3,207. (B) Kristallen aus glasigem, hornblendereichem Gestein aus dem grauen Trachyttuffen am Dachsbusch mit der Dichte 3,200 ± 0,01. (C) Kristallen aus grobkörnigem Hornblendegestein. Die Resultate lauten:

	A[1]	B	C[1]
CaO	54,70	53,60	51,28
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,70	1,10	1,14
MgO	—	0,14	0,03
$Na_2O + K_2O$	—	2,70	—
P_2O_5	40,86	39,66	37,97
SO_3	1,13	1,30	1,35
Cl	0,16	0,42	0,38
F	1,64	0,93	0,63
Unlösl. in Salzsäure	—	0,60	4,80[2]
Summe	99,19%	100,45	97,58
ab für Cl u. F	0,73		0,35
	98,46		97,23

Wie die drei Analysen zeigen, enthält der Laacher Apatit, wie viele andere Apatite, einen Überschuß von CaO im Verhältnis zu den Säuren. Von allen anderen Apatiten unterscheidet er sich jedoch durch seinen nicht unbeträchtlichen, 1% übersteigenden Gehalt an Schwefelsäure, das führt zu der Annahme, daß in ihm die Gruppe $CaSO_4$ enthalten ist. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß in Verwachsung mit normalem, optisch negativen Apatit ein Karbonatapatit vorkommt, der optisch positiv ist.

In Apatit wären demnach mindestens die folgenden Grundverbindungen anzunehmen:

$$3(Ca_3P_2O_8).CaCl_2 \qquad 3(Ca_3P_2O_8).CaF_2$$
$$3(Ca_3P_2O_8).CaO \qquad 3(Ca_3P_2O_8).CaSO_4;$$

dazu wahrscheinlich

$$3(Ca_3P_2O_8).Ca(OH)_2 \quad \text{und} \quad 3(Ca_3P_2O_8).CaCO_3.$$

P. Ramdohr (loc. cit. S. 156) versuchte, nach den aus der neueren Literatur entnommenen Angaben über die chemische Zusammensetzung der Apatite das molekulare Verhältnis von $CaCl_2 : CaF_2$ zu $[Ca(OH)_2 + CaCO_3 + CaSO_4 + CaO]$ in einer Dreiecksprojektion darzustellen, wobei die oben angegebene Arbeit von R. Brauns auch schon mit berücksichtigt wurde. Aus der Projektion scheint hervorzugehen, daß zwar Chlor- und Fluor-Apatite einerseits und Fluor- und Hydroxyl-Apatite andererseits unbeschränkt mischbar sind, daß aber zwischen den Chlor- und Hydroxyl-Apatiten eine deutliche Mischungslücke besteht. Dabei ist aber zu beachten, daß bisher nur sehr wenig ausgesprochene Chlorapatite analysiert worden sind. Leider sind auch die Analysen fast ausnahmslos nicht vollständig.

Zwei Apatitanalysen, die Ramdohr bei der Darstellung seiner Projektion nicht hat berücksichtigen können, da sie erst später publiziert worden sind, hat H. von Eckermann veröffentlicht (Geol. Fören. i. Stockholm Förh. 44,

1) Zur Bestimmung der Alkalien reichte das Material nicht aus.

2) Die zur Analyse benutzte Probe enthielt etwas Titanit beigemengt, er ist bei der Behandlung mit Salzsäure als unlöslich zurückgeblieben.

201—410 [1922]). Sie sind von Eckermann und J. Petrén an Kristallen aus den Apatitgängen von Mansjö ausgeführt worden. Der Apatit tritt daselbst in 1. farblosen und 2. in schön blau gefärbten Kristallen auf. Der Cl-reichere blaue Apatit (Analyse I) kommt um und in chlorfreiem Vesuvianit vor, der chlorärmere farblose (Analyse II) im Kontakt mit chlorhaltigen, durch Skapolithisierung entstandenen Umwandlungsprodukten von Feldspat. Beim Erhitzen auf Rotglut wird der blaue Apatit farblos. Bei der mineralogischen Untersuchung konnte kein Unterschied zwischen den beiden Typen erkannt werden, es sei denn, daß die blaue Varietät bisweilen eine etwas höhere Doppelbrechung (0,004) aufweist und eine schwache anomale Zweiachsigkeit. Die Brechungsindizes wurden für Na-Licht nach der Immersionsmethode bestimmt: $\omega = 1,634$, $\varepsilon = 1,631$. Die Dichte = 3,270. Die Analysenresultate lauten:

	I	Mol.-Verh.	II	Mol.-Verh.
Al_2O_3	0,46	0,45	0,58	0,57
Fe_2O_3	0,23	0,14	0,35	0,22
CaO	54,95	98,14	55,01	98,24
P_2O_5	42,10	29,65	41,96	29,55
CO_2	0,36	1,93	0,41	0,82
F	3,64	18,95	3,75	19,73
Cl	0,35	0,99	0,10	0,28
Glühverl.	0,00	—	0,05	—
Summe	102,09%		102,21%	

In den Albitmassen eines grobkörnigen, zersetzten Pegmatites von New Ross, Lunenburg County, Nova Scotia, fanden T. L. Walker und A. L. Parsons (Univer. Toronto Studies, geol. ser. No. 17, 46—50 [1924]) einen Manganapatit, in welchem die Hälfte des Fluors durch Hydroxyl ersetzt ist. Die unregelmäßig ausgebildeten, flachen, gestreckten Kristalle bestehen aus einem tiefblauen Kern, dessen Farbe nach außen hin allmählich in blaugrau übergeht. U. d. M. ist Pleochroismus in gelben, grünen und blauen Tönen wahrnehmbar. Die Brechungsindizes liegen zwischen 1,650 und 1,657. Von E. Todd wurde eine chemische Analyse ausgeführt. Die Resultate lauten:

P_2O_5	39,85	.281	: 3 = .094
CaO	50,60	.903	950 : 10 = 0,95
MnO	3,12	.043	
MgO	0,16	.004	
F	1,84	.097	201 : 2 = .100
H_2O	0,93 (× 2)	.104	
Fe_2O_3	2,53		
Al_2O_3	1,92		
Ab $O = F$	0,77		Dichte = 3,257
Summe	100,18		

Bei der Berechnung sind Fe_2O und Al_2O_3 nicht berücksichtigt worden, da das Material, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, nicht vollkommen frisch war.

Die bekannte braune Apatitvarietät von Ontario, Canada und rotvioletter Apatit von San Diego Mine, Meso Grande, Cal., zeigen das charakteristische Absorptionsspektrum von Neodym. E. T. Wherry (Journ. Washington Acad. Sci. 7, 143—146 [1917]) vermutet, daß die Farbe dieser Vorkommnisse

durch Neodym verursacht wird, wobei in der braunen Varietät die violette Farbe maskiert wird durch die von Eisen herrührende grüne Farbe.

F. Zambonini hat durch synthetische Versuche, über die er in dieser Zeitschrift 58, 227—292 (1923) berichtet hat, mit Sicherheit feststellen können, daß die Verbindungen der seltenen Erden mit den entsprechenden Verbindungen von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb* homogene Mischkristalle bilden. Es ist ihm gelungen Chlorapatite darzustellen, die bis zu 13% $CePO_4$ enthielten; auch yttriumhaltige Chlorapatite konnten künstlich hergestellt werden.

Um den Gehalt der seltenen Erden in natürlichen Apatitvorkommen zu bestimmen, wurden von J. Starynkevič-Borneman (Compt. r. Ac. sc. de Russie 1924, S. 39—41) nach einer neu ausgearbeiteten Analysenmethode an 23 Apatiten von 13 verschiedenen Fundorten chemische Analysen ausgeführt. Auf Grund der erhaltenen Resultate unterscheidet der Verf. drei Gruppen von Apatitvorkommen: 1. Apatite, die keine seltenen Erden enthalten, 2. solche, die weniger als 1% seltene Erden enthalten und 3. solche, die 1% oder mehr seltene Erden enthalten. Bei allen Exemplaren wurde auch eine qualitative Probe auf *Cer* ausgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen gibt nachstehende Tabelle wieder.

Fundort	Bemerkungen	% S.E.	*Ce*	*Cl*
1. Schischimgrube, Süd-Ural	—	Sp.	·	+
2. Schischimgrube, Süd-Ural	Talkapatit	—	·	+
3. Umgebung von Jekaterinburg	Ap. in Chloritgestein	—	·	—
4. Sludjanka, Baikal	große grünlichblaue Kr.	0,22	+	+
5. Sludjanka, Baikal	große grünlichblaue Kr.	0,05	+	+
6. Sludjanka, Baikal	große hellbraune Kr.	0,04	+	·
7. Ehrenfriedersdorf, Sachsen	violette Kr.	0,05	—	—
8. Smaragdgruben Ural	—	0,43	+	—
9. Smaragdgruben Ural	—	0,26	+	—
10. Kingston, Canada	grün	0,27	+	·
12. Kingston, Canada	braun	0,46	·	·
11. Ilmengebirge, Grube Nr. 16	—	1,00	+	—
13. Ilmengebirge, Grube Nr. 16	—	0,96	+	—
14. Berg Blagodatj	durchsichtige, grüne Kr.	0,94	+	Sp.
15. Gellivara, Schweden	—	0,94	+	+
16. Lebjaschinsky-Grube, Ural	dunkelbraun, undurchsichtig	1,52	+	+
17. Lebjaschinsky-Grube, Ural	hell, undurchsichtig	1,71	+	+
18. Chibiny, Russ. Lappland	grün	0,84	+	Sp.
19. Chibiny, Russ. Lappland	grün	1,04	+	Sp.
20. Chibiny, Russ. Lappland	grün	2,61[1]	+	Sp.
21. Chibiny, Russ. Lappland	braun	3,18	+	Sp.
22. Renfrew, Canada	braun	2,27	+	+
1. Lipowskaja, Uralgebiet	Phosphorite	Sp.	·	
2. Mangyschlak	Phosphorite	0,05	+	
3. Moskauer Gouvernement	Phosphorite	Sp.	·	
4. Kamenetz-Podolsk	Phosphorite	0,30	+	
5. Kamenetz-Podolsk	Phosphorite	0,27	+	

1) Davon $Ce_2O_3 = 1{,}33\%$; $La_2O_3 = 1{,}16\%$; $Y_2O_3 = 0{,}05\%$; $Di_2O_3 = 0{,}05\%$.

Um irgendeine Gesetzmäßigkeit zu finden, die die Abhängigkeit des Gehaltes an seltenen Erden in den Apatiten vom Charakter des Vorkommens erklären könnte, stellt A. Fersmann (ebenda, S. 42—45) die von Starynkevič-Borneman gefundenen Daten mit den Resultaten zuverlässiger Analysen früherer Autoren in einer Tabelle zusammen, wobei er die Apatite in genetische Gruppen teilt und nach abnehmenden Gehalt an seltenen Erden ordnet. Er erhält:

Typus d. Vorkomm.	Fundort	Bildungsbedingungen	Gehalt an S.E.
A. Alkali-Syenite (Eläolith u. seine effusiv. Analog.)	1. Kristiania, Langensundfjord	In Gängen von Nephelin und Augitsyenit	bis 5% (hauptsächl. in braunen Variet.)
	2. Tundren von Chibin, Lappland	in Apatitgängen mit Nephelin und Ägirin	3,18; 2,61; 2,27; 1,04; 0,84
	3. Grönland, Narsarsuk	in Kontakt mit Augit-Syenit	1,52 Ce_2O_3 + 3,36 Y_2O_3
A. Alkali-Syenite (Eläolith u. seine effusiv. Analog.)	4. Kaiserstuhl	in Kalkstein (magm.?) zwisch. Phonolithen	1,66
	5. Ilmengebirge	in Kalkstein (magm.?) zwischen Nephelin-Syenit	1,00—0,96
B. Magmat. Lagerstätte, verbunden mit Syeniten, Gabbro	6. Snarum, Norwegen	Gangbildungen mit Enstatit, Skapolith und and.	1,79
	7. Lebjaschinsky-Grube, Ural	mit Magnetit in Syenit	1,71; 1,52
	8. Gellivara, Norwegen	mit Magnetit in Helleflint und Gneisen	0,94
	9. Blagodatj	mit Magnetit in Augit-Syenit	0,94
C. Kontaktmetamorphe Kalksteine	10. Kingston, Canada	am Kontakt mit Pyroxeniten	0,46; 0,27
	11. Renfrew, Canada	am Kontakt mit Pyroxeniten	2,27
	12. Sludjanka, Baikal	am Kontakt mit Graniten	0,22; 0,05
	13. Schischimberge	am Kontakt mit Dioriten	Spuren
D. Granitpegmatite	14. Smaragdgruben Ural	in Biotit am Kontakt mit Feldspatgang	0,43; 0,26
E. Pneumatolytische Vorkommn.	15. Ehrenfriedersdorf, Sachsen	im Zinnstockwerk	0,05
F. Phosphorite	16. Europäisches Rußland	in Sedimenten	0,30; 0,27; 0,05, Spuren

Aus der Tabelle leitet Verf. folgendes ab: 1. Fast alle Apatite enthalten seltene Erden, angefangen von Spuren bis zu 5%. 2. Den höchsten Gehalt an seltenen Erden weisen magmatische Apatite auf, die an Alkali-Nephelinmagma gebunden sind. 3. Ebenfalls hohen Gehalt zeigt die Gruppe der

Eisenerzlagerstätten, die an Magnetitausscheidungen des Syenitmagmas gebunden sind, nicht selten in Zusammenhang mit Kalksteinkontakten. 4. Niederer Gehalt wird beobachtet in Apatiten kontakter Kalksteine, in der pneumatolytischen und pegmatitischen Phasen des Granitprozesses. 5. Den niedrigsten Gehalt an seltenen Erden zeigen Apatite von hypergener Entstehungsweise. 6. Beobachtet wird somit eine Zunahme des Gehaltes an seltenen Erden in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung des geochemischen Prozesses einerseits und von dem Verbundensein mit Nephelinmagmen andererseits.

Einen besonderen *Cer*-haltigen Apatit haben I. Bellucci und L. Grassi (Gazz. chim. ital. 49, 232—246 [1919]) beschrieben.

In Nadeln des »Peperino« von Ariccia (Provinz Rom) fand sich ein smaragdgrünes faseriges Aggregat von spezifischem Gewicht 3,23 bis 3,29. Es ist einachsig negativ mit einer zwischen 1,63 und 1,65 liegenden Lichtbrechung. Die Analysen ergaben:

	P_2O_5	CaO	SO_3	F	FeO	Selt. Erden	Summe
I	35,52	50,76	2,58	3,39	1,96	5,21	99,42
II	35,48	50,97	2,59	3,45	1,88	5,17	99,54

In der gleichen Zeitschrift gibt unmittelbar darauffolgend M. Giua eine Analyse eines Phosphorites aus Guanoablagerungen von Sardinien.

Das Auftreten von Apatit in Böden von Java und Sumatra beschreibt H. Loos in seinen: Bijdrage tot de Kennis van eenige Bodemsoorten van Java en Sumatra. Proefschrift Wagenigen 1924.

Voelckerit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 . CaO$.

Wie bekannt, nimmt A. F. Rogers (Amer. Journ. Sci. 33, 475—482 [1912] und diese Zeitschr. 52, 209—217) an, daß die Existenz der oben angeführten Verbindung durch eine Anzahl von Apatitanalysen erwiesen ist, und schlägt für ein Mineral mit dieser Zusammensetzung, bzw. einer solchen, bei der dieses Molekül vorherrscht, den Namen Voelckerit vor, da Voelcker der erste Forscher war, welcher zeigte, daß der Apatit bisweilen ein Defizit an Fluor und Chlor aufweist. Einen neuen Fundort für Voelckerit gibt Rogers in Min. Mg. 17, 155—162 (1914) an. Es ist das Calaverastal in Santa Clara County, Californien. Voelckerit kommt daselbst in Adern eines metamorphen Gesteines vor, das aus Glaucophan, Omphacit, Chlorit, Granat und Titanit besteht. Das Mineral ist weiß, es hat einen schwachen Glanz und unvollkommene Spaltbarkeit. Die Dichte ist 3,06, die Härte um 5. Es ist optisch einachsig negativ mit dem Brechungsindex = 1,634 ± 0,005 und einer Doppelbrechung von zirka 0,005. Von G. W. Jordan wurde eine chemische Analyse ausgeführt, die folgende Resultate ergab:

	I		II	Mol.-Verh.	
CaO	54,46	Ca	38,42		
Al_2O_3	1,35	Al	0,71	1,025	10
FeO	0,24	Fe''	0,19		
P_2O_5	41,47	PO_4	55,47	0,584	6
H_2O	0,22	CO_3	0,35		
CO_2	1,03	OH	0,41		
Unlösl.	0,53	O	1,49	0,111	1
		Unlösl.	0,53		
	99,30		97,57		

Der Sauerstoffüberschuß ist (wie bei der Analyse des Zillertaler Voelckerites, diese Zeitschr. loc. cit.) durch Subtraktion der Mengen der aufgeführten Bestandteile von den in der gewöhnlichen Form der Oxyde gegebenen Beträgen erhalten. Ein Teil des Karbonatradikals, und zwar 1,04% davon, gehört beigemengtem Calcit an. (Der Calcitanteil wurde durch eine chemische Analyse bestimmt, indem das gepulverte Material mit warmer, sehr verdünnter Salzsäure behandelt wurde, wobei der Calcit und nur ein sehr kleiner Teil des Voelckerites in Lösung gingen).

Nach Abzug von 1,04% CO_3 und der äquivalenten Menge von Ca (0,69) erhält man die in Kolonne II angegebenen Werte und daraus das Mol.-Verhältnis $(Ca + Al_{2/3} + Fe'') : PO_4 : (O + CO_3) = 10 : 6 : 1$.

Zusammenfassend schreibt Rogers: Viele Mineralien der Apatitgruppe zeigen ein Manko an Fluor- bzw. Chlorgehalt. Um dieses Manko zu erklären, wird gewöhnlich die Existenz der Verbindung $3\,Ca_3[PO_4]_2 . Ca(OH)_2$ angenommen. Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß der Verbindung die Formel $3\,Ca_3[PO_4]_2 . CaO$ zukommt, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Wassergehalt im Apatit ist geringer als es die Verbindung $3\,Ca_3[PO_4]_2 . Ca(OH)_2$ verlangt.
2. In analogen Mineralien, wie Svabit und Fermorit, ist der Wassergehalt ebenfalls zu gering.
3. Es besteht keine Beziehung zwischen dem Hydroxyl-(oder Wasser-)Gehalt und dem F-Cl-Gehalt.
4. Die Ausnahme von der allgemeinen Regel der Isomorphie von Fluor und Hydroxyl läßt sich durch den Masseneffekt-Isomorphismus erklären.

Verfasser schlägt vor, den Namen Apatit als Gruppennamen zu gebrauchen für die vier Mineralien:

Fluorapatit	$3\,Ca_3[PO_4]_2 . CaF_2$
Chlorapatit	$3\,Ca_3[PO_4]_2 . CaCl_2$
Dahllit (Podolit)	$3\,Ca_3[PO_4]_2 . CaCO_3$
Voelckerit	$3\,Ca_3[PO_4]_2 . CaO$.

Dem Referenten scheint jedoch unzweifelhaft festzustehen, daß es auch Hydroxylapatite und außerdem Sulfatapatite gibt.

Vanadinit, $3(VO_4)_2Pb_3 . PbCl_2$.

Neue Ausbildungstypen beobachtete J. Barthoux (Bull. soc. fr. min. **47**, 36—45 [1924]) an Kristallen dieses Minerales, die er in Korrosionshöhlungen von dolomitischem Kalkstein in der Gebel Mahser-Mine, Marokko, gefunden hatte. Sie zeigen folgende Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{2\bar{2}41\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$. Unterschieden wurden die Typen: I. Große, opake, isometrische Kristalle von grauer Farbe und fettigem Glanz. Der Kern ist braun und durchsichtig. Von Kristallbegrenzungen sind nur $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ vorhanden. II. Ebensolche Kristalle, nur mit gekrümmten $\{10\bar{1}0\}$-Flächen und deshalb tonnenförmigem Aussehen. III. Kleine Kristalle, die den vorherbeschriebenen ähnlich sehen, sich aber zu Gruppen mit paralleler Orientierung der Vertikalachse vereinigen, wobei tonnenförmige Gebilde entstehen oder auch Sphärolithe mit eckiger Oberfläche. IV. Kristalle wie Typus I, nur langgestreckt. Ihre Farbe ist rötlich, rotbraun oder orange. V. Rotbraune, nach $\{0001\}$ abgeplattete Kristalle oder auch polysynthetische Ver-

wachsungen mit (0001) als Verwachsungsebene. VI. Wie V. nur Einzelkristalle. VII. Nach der Hauptachse stark gestreckte, nahezu nadelige Kristalle. VIII. Unregelmäßige, gelblich-weiße Sphärolithe. IX. Schalige oder weintraubenartige Massen von bräunlich-schwarzer Farbe, die aus winzigen, radial angeordneten Kriställchen bestehen und von pyramidalen Spitzen stachelförmig umgeben sind. Diese mikroskopischen Kriställchen sind nicht deformiert: sie zeigen $\{10\bar{1}0\}$, und an den Enden entweder $\{20\bar{2}1\}$-Flächen (die am Gipfel eine leichte Krümmung erfahren dank der Flächen von $\{10\bar{1}1\}$) oder $\{22\bar{4}1\}$-Flächen. In einigen Fällen scheint die Endbegrenzung von $\{21\bar{3}1\}$ gebildet zu sein. Eine unvollständige quantitative Analyse ergab:

PbO	V_2O_5	Cl	As_2O_3
77,26	17,09	2,27	0,00

In den »Memorie per servire alla descrizione della carta geologica d'Italia vol. VII, pt. II, Roma 1919« beschreibt F. Zambonini Vanadinit aus dem Tuff der Campagnia. Er findet sich in einem Block von Fiano, der auch Fluorit und Glimmer enthält. Zusammen mit Akmit treten hellbraune, hexagonale Nädelchen auf. Ein Kristall war mit Bipyramidenflächen versehen, die, als $\{10\bar{1}1\}$ aufgefaßt, $a:c = 1:0,7122$ ergaben. Auch die Basis ist etwa erkennbar. Das einachsig negative Mineral hat eine Doppelbrechung von 0,045. Es ist schwach pleochroitisch mit der Absorption $n_\gamma > n_\alpha$. Das spezifische Gewicht ist hoch. Das Mineral wird als ein Endlichit angesprochen, wofür auch qualitativ chemische Untersuchungen sprechen. Es handelt sich um eine pneumatolytische Bildung.

Als ersten Fundort von Vanadinit in Idaho nennt H. T. Stearns (Amer. Miner. 8, 127—128 [1923]) die Iron Mask-Mine, Spring Mountain Mining Distrikt. Gelbbraune, 2 mm breite und $\frac{1}{2}$ mm dicke, tafelige Kristalle bilden Büschel auf Mn-haltigem Limonit. Es sind hexagonale Prismen mit Basis und Pyramidenflächen erster Stellung.

Einen neuen Fundort von Vanadinit beschreibt auch P. A. Wagner (Trans. Geol. Soc. S. Afrika **23**, 59—63 [1921]). Es ist eine Erzlagerstätte nahe Ottoshoep, Marico-Distrikt, Transvaal, wo nach $\{0001\}$ abgeplattete Vanadinitkriställchen in Vergesellschaftung mit Bleiglanz und Cerussit auftreten.

Trübe rotbraune Vanadinitkristalle von Youma Cty, Arizona, untersuchte W. Eißner (loc. cit. bei Apatit) hinsichtlich ihres kristallographischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur. Da die natürlichen Flächen nur schlechte Reflexe gaben, wurde eine künstliche Pyramidenfläche angeschliffen. In einem Falle betrug der Winkel $(10\bar{1}0):(h0\bar{h}l)$ 47° 31′ 32″ bei — 160°, er nahm bis 22° um 4′ 26″ und von da an bis 257° weitere 5′ 26″ ab; in einem zweiten Falle war der $\measuredangle(10\bar{1}0):(h0\bar{h}l) = 48°58'26''$ bei — 160°, bei 23° erwies er sich um 4′ 54″ kleiner, von 23° bis 150° nahm er noch um 3′ 29″ ab. Über die Modifikationsänderung des Vanadinites siehe S. 594 Bd. **61**.

Mimetesit = Mimetit, $ClPb_5(AsO_4)_3$.

Unter den Stufen aus den Erzlagerstätten von Tsumeb, die K. Biehl (Beiträge zur Kenntnis der Mineralien der Erzlager von Tsumeb, Dissert. Münster, 1919) untersuchte, fanden sich solche, die Mimetesit enthielten, und zwar meist in zu Drusen vereinigten, seltener einzeln aufgewachsenen Kristallen, auch in traubigen, nierigen Formen und erdigen Varietäten aus-

gebildet. Die Größe der einzelnen Individuen schwankt zwischen $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ cm. Die großen Kristallgruppen sind undurchsichtig, trübe, von weißlicher Farbe, mit löcherigen Flächen, teils mit einem grünen Anflug bedeckt, teils von Massicot und Plattnerit überzogen (bzw. an der Oberfläche in sie übergegangen). Die kleinen Kristallindividuen sind von honig- bis wachsgelber Farbe, durchsichtig. Sie zeigen Diamantglanz. An Formen fanden sich nur: $\{0001\}$ matt, gewölbt und teilweise angeätzt, $\{10\bar{1}0\}$ glatt und glänzend, $\{10\bar{1}1\}$ meist uneben und löcherig. Folgende Winkelwerte wurden erhalten:

	Gemessen	Grenzwerte	Berechnet
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}1$	37° 20′ 15″	37° 15′—37° 24′	37° 21′
$10\bar{1}0 : 10\bar{1}0$	60°	60°	60°
$10\bar{1}0 : 10\bar{1}1$	50° 12′ 28″	50° 08′—50° 11′	50° 10′
$0001 : 10\bar{1}1$			39 50

Der Berechnung wurde das von Dana angegebene Achsenverhältnis $a : c = 0{,}7224 : 1$ zugrunde gelegt. Es wurden zwei chemische Analysen ausgeführt: Analyse I an rein abgepflückten Kristallen, Analyse II an ausgesuchtem Material von nierig-traubigen Aggregaten und honiggelber Farbe. Die Resultate lauten:

	PbO	CaO	FeO	P_2O_5	As_2O_5	Cl	Summe
I	66,77	2,81	—	1,93	25,99	2,32	99,82%
II	70,96	—	0,81	2,57	23,87	2,73	98,94

Bei Analyse I handelt es sich um einen kalkhaltigen Mimetesit, den man in der Literatur auch mit Hedyphan bezeichnet.

O. Pufahl (Centralbl. f. Min. 1920, S. 289—296), der ebenfalls Mineralien aus den Erzlagerstätten von Tsumeb untersuchte, gibt an, daß unter den sekundären Mineralbildungen Mimetesit anscheinend ziemlich häufig ist, zwar selten frisch, meist in der Umbildung zu hellgrünem und gelblichgrünem Bayldonit begriffen. Die gewöhnlich auf derbem Mimetesit aufgewachsenen, bis über 30 mm langen und 15 mm dicken Kristalle sind meistens Prismen, die häufig Andeutung, selten volle Ausbildung der Pyramidenflächen besitzen. Sie sind fast farblos, auch lichtgrau mit gelblichem Schein, durchscheinend bis vollkommen milchig und durchsichtig. Eine chemische Analyse an Kristallen, die von dem kupferhaltigen Anflug, der sie bedeckte, durch Abschaben befreit waren, ergab folgende Resultete:

PbO	As_2O_5	$PbCl_2$	CuO	Summe	Dichte
67,31	23,12	9,33 (2,38 Cl)	Sp.	99,76	6,98

Die Formel verlangt 90,7% Bleiarsenat und 9,3% Bleichlorid. Phosphorsäure ist nicht einmal in Spuren vorhanden.

Durch Winkelmessungen an Mimetesitkristallen von Johanngeorgenstadt glaubt W. Eißner (loc. cit. bei Apatit) den Dimorphismus dieses Minerals festgestellt zu haben. Der Umschlag kennzeichnet sich durch einen Sprung in den Winkelverhältnissen, dem ein scharfer Knick in der Kurve der geometrischen Veränderung entspricht. Über thermische Untersuchungen siehe diese Zeitschr. 61, 593f. Die kristallographischen Messungen wurden an zwei Kristallen ausgeführt. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, wurden nicht

die natürlichen Kristallflächen benutzt, sondern künstliche angeschliffen. Der Winkel $(10\bar{1}0):(h0\bar{h}l)$ hatte beim ersten Mimetesit für — 160° den Wert 49° 34′ 17″. Dieser ging bei — 70° noch um 24″ zurück und vergrößerte sich dann wieder bis zu 147° um 8′. Innerhalb 7″ blieb der Winkel bis 287° konstant und nahm dann abermals bis zu 544° um 2′ 49″ ab. Ähnlich verhielt sich der zweite Kristall. Aus den Messungen geht hervor, daß der erste Mimetesit sich bis zu + 148° in der α-Form befand, wo die Umwandlung einsetzte. Sie war etwa bei — 58° beendet und die β-Modifikation trat auf. Der zweite Mimetesit verblieb bis + 163° bei der α-Art. Von da an wandelte er sich um und ging etwa bei — 15° in den β-Mimetesit über.

Bei einer Prüfung der optischen Eigenschaften von Mineralien aus der Sammlung d. U. S. Geol. Survey konstatierte E. S. Larsen, daß ein als »Penfieldit, Tintic-Distrikt, Utah« etikettiertes Exemplar in seinen optischen Eigenschaften von Penfieldit stark abweicht (Amer. Mineral. 2, 20 [1917]). Das Mineral wurde sodann von E. T. Wherry (Proceed. U. S. Nat. Museum 54, 373—381 [1918]) näher untersucht und erwies sich als Mimetesit. In Höhlungen eines Silikalgesteines sitzen, vergesellschaftet mit Quarz und Bleiglanz, kleine, farblose, diamantglänzende Mimetesitkriställchen und größere, die einen Stich ins Gelbliche und Harzglanz aufweisen. Sie treten in zwei Ausbildungstypen auf: (I) in nadeligen Kristallen, bei denen beide Prismen gut entwickelt sind, wobei jedoch das Prisma zweiter Stellung gewöhnlich vorherrscht; die Flächen sind leicht gekrümmt und zeigen vertikale Streifung. Als Endbegrenzung tritt meist nur die Basis auf, gelegentlich sind auch Pyramidenflächen anwesend; (II) den zweiten Habitus zeigen nur wenige Kristalle, ihre Begrenzung besteht aus Prisma und Pyramide ein und derselben Stellung. Die Prismenflächen sind horizontal gestreift. Man könnte meinen, daß zwei verschiedene Mineralien vorliegen, jedoch haben die Kristalle beider Typen identische Winkel. Für den ϱ-Wert der Hauptpyramide wurde im Mittel 40° 02′ erhalten (denselben Wert gibt Goldschmidt in seinen Winkeltabellen an). Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis zu $c = 0{,}7275$ bei der für hexagonale Kristalle gewöhnlich angenommenen Aufstellung (G_2); dem würde entsprechen $c = 1{,}260$ für Goldschmidts Aufstellung (G_1). An den Kristallen wurden außer allen für Mimetesit früher angegebenen Formen noch zwei neue beobachtet, und zwar: $\alpha\{30\bar{3}2\}$ und $\varkappa\{30\bar{3}1\}$, die erste an einem nadeligen Kristall, die zweite an einem prismatischen. $\varrho_\alpha = 51° 34′$ berechnet, 51° 20′ ± 20′ gemessen; $\varrho_\varkappa = 68° 45′$ berechnet, 69° 00′ ± 20′ gemessen. Für die Brechungsindizes erhielt E. S. Larsen: $\omega = 2{,}14$, $\varepsilon = 2{,}13$, beide ± 0,02. Um die optische und kristallographische Bestimmung des Minerals als Mimetesit durch seine chemische Zusammensetzung zu bestätigen, wurde an 0,0060 g der nadeligen Kristalle eine approximative chemische Analyse ausgeführt; sie ergab: $PbO = 73{,}3$, $Cl = 2{,}5$, As_2O_5 (aus Differenz) $= 24{,}7$.

Aus einer Lösung von $PbHAsO_4$, die mit NH_4OH neutralisiert wurde, erhielten C. Mc Donnell und C. M. Smith (Am. J. Sci. 42, 139—145 [1916]) künstliche Mimetesitkristalle; größere Kristalle scheiden sich aus, wenn in die Lösung $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gebracht wird. Das Produkt ist gelblich weiß und hat die Dichte 7,15. Es ist optisch einachsig negativ mit $\omega = 2{,}16$ und $\varepsilon = 2{,}13$. Es enthält etwas mehr Cl als natürlicher Mimetesit.

Hedyphan.

Gut ausgebildete Kristalle kommen in Långban in einem körnigen Hämatit zusammen mit Barylit und Granat vor. G. Aminoff (Geol. Fören. i Stockholm Förh. **45**, 124—143 [1923]) stellte an ihnen folgende Formen fest:

c	m	b	x	y	v	s	p?
$\{0001\}$	$\{10\bar{1}0\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{20\bar{2}1\}$	$\{11\bar{2}2\}$	$\{11\bar{2}1\}$	$\{41\bar{5}2\}$

Es konnten zwei Ausbildungstypen unterschieden werden: Kleinere Kristalle sind von prismatischem Habitus (A), größere, opake von pyramidalem (B). Zehn Kristalle zeigten folgende Kombinationen:

		c	m	b	x	y	v	s	p
T. A	1	+	+		+		+		
	2	+	+		+		+		
	3	+	+		+		+		
	4	+	+		+		+		
	5	+	+		+		+		
	6	+	+		+		+		
	7	+	+		+				
T. B	8	+	+	+		+		+	+
	9	+	+	+	+	+	+		
	10		+	+	+	+		+	

Das Achsenverhältnis wurde berechnet zu $c:a = 0{,}7052$; Sjögren (Bull. Geol. Inst. Ups. **1**, 1 [1893]) hatte an Kristallen von Harstigen $c:a = 0{,}7063$ gefunden.

Pyromorphit.

Kristalle aus der Caledonia-Mine, Coeur d'Alene Distrikt Idaho, wurden von E. V. Shannon (Amer. Journ. Sci. **43**, 325—227 [1919]) untersucht. Winzige, farblose, diamantglänzende Kriställchen bilden Krusten auf Sprüngen von Bleiglanz, größere Kristalle befinden sich in Spalten von Quarzit. Die letzteren sind grauviolett, opak und harzglänzend. Die Kristalle zeigen die Formen $x(10\bar{1}1)$ und $m\{10\bar{1}0\}$. Die über 5 mm bis 1,5 cm großen Kristalle haben meist gekrümmte Prismenflächen und bürstenartige Endbegrenzungen. Für x/x''' ergaben Messungen $80^\circ 50'$ (berechnet $80^\circ 44'$). Qualitativ wurde Chlor, Blei und Phosphorsäure nachgewiesen. Einen vollkommen anderen Habitus zeigen kleine, graue, glänzende Pyromorphitkristalle von Broken Hill, Neu-Süd-Wales. Beobachtet wurden an ihnen die Formen: vorherrschend $a\{11\bar{2}0\}$, $s\{11\bar{2}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, klein ausgebildet $\{0001\}$ und gelegentlich die Pyramide erster Ordnung.

Im Pyromorphit von Issy-l'Évêque, dessen Radiumgehalt in einzelnen Fällen den der Pechblende übersteigt, konnte Danne kein Uran nachweisen (C. r. ac. sc. Paris, **140**, 241 [1905]); er nahm daher an, daß das Radium nach

vollendeter Bildung des Minerals durch aktive, Radiumsalz führende Wässer hinzugekommen war. Nicht im Einklang mit dieser Annahme stehen die Ergebnisse einer Untersuchung die M. Bamberger und G. Weißenberger (Sitz.-Ber. K. Ak. Wiss., Wien. Math.-nat. Kl. **123**, 2065—2070 [1914]) an Pyromorphit von Johanngeorgenstadt (Sachsen) und Ems (Hessen-Nassau) ausführten. Gegen Dannes Hypothese sprechen die Entstehungsweise des Minerals (aus wässerigen Lösungen) und die Beschaffenheit der vollkommen unverwitterten und unveränderten, fast durchwegs gut ausgebildeten Kristalle. Die Forscher ermittelten den Radium und Thoriumgehalt verschiedener Proben; die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle:

Fundort	g Radium	g Thorium	Bemerkungen
	pro g Mineral		
Johanngeorgenstadt	$1{,}30 \times 10^{-9}$	$8{,}46 \times 10^{-5}$	dunkelgrüne Kristalle
Johanngeorgenstadt	$7{,}34 \times 10^{-10}$	$9{,}88 \times 10^{-5}$	dunkelgrüne Kristalle
unbekannt	$4{,}90 \times 10^{-11}$	$1{,}17 \times 10^{-4}$	grüne, knollige Bildungen
unbekannt	$3{,}08 \times 10^{-11}$	$8{,}20 \times 10^{-5}$	grüne Zapfen
Johanngeorgenstadt	$9{,}66 \times 10^{-12}$	$8{,}33 \times 10^{-5}$	kleine, grüne Kristalle
Isof (Breisgau)	$4{,}65 \times 10^{-12}$	$5{,}36 \times 10^{-5}$	dunkelbraune Kristalle mit grünen Partien
Ems	$8{,}44 \times 10^{-13}$	$4{,}78 \times 10^{-5}$	braune Kristalle
Ems	$7{,}41 \times 10^{-13}$	$4{,}63 \times 10^{-5}$	braune Kristalle
Ems	$6{,}31 \times 10^{-13}$	$3{,}11 \times 10^{-5}$	hellbraune Kristalle
Ems	$3{,}04 \times 10^{-13}$	$1{,}32 \times 10^{-5}$	hellbraune Kristalle

Eine Probe zeigte, daß die äußeren Partien der Kristalle keinen größeren Radiumgehalt aufweisen als die innern.

Die Untersuchungen, die W. Eißner an Pyromorphitkristallen von Zschopau und Braubach bezüglich der Änderung ihrer Winkel (loc. cit. bei Apatit) ausführte, ergaben, daß dieses Mineral gegen den Wechsel der Temperatur im Verhältnis zum Apatit bedeutend empfindlicher ist. Außerdem zeigen die Kurven kräftige Knicke, die Verf. als Merkmal eines Modifikationsumschlages ansieht. Thermische Prüfungen bestätigen, wie er meint, den Dimorphismus (siehe diese Ausz. **61**, 593f.). Bei den Messungen der Winkel wurden die zu benutzenden Flächen angeschliffen. Der Winkelwert eines Kristalles von Zschopau $(10\bar{1}0):(h0\bar{h}l)$ belief sich bei — 160° auf 48° 34′ 53″, bei + 22° war er um 1′ 20″ größer geworden. Mit steigender Temperatur stellte sich eine Abnahme ein, die beim Abbruch der Messungen (652°) 10′ 57″ erreichte. Der Winkel $(10\bar{1}0):(h0\bar{h}l)$ eines Pyromorphites von Braubach stand bei — 160° auf 47° 34′ 10″, bei 21° hatte er eine Zunahme von 2′ 55″ zu verzeichnen. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur ging der Wert wieder zurück, und zwar bis 403° um 8′ 3″. Der Winkel eines zweiten Pyromorphites von Zschopau wurde bei — 16° zu 48° 35′ 53″ bestimmt, bei + 18° war er um 8′ 10″ größer, sodann verminderte er sich wieder bis 304° um 3′ 33″. Ein zweiter Pyromorphit von Braubach ergab bei — 160° den Winkelwert 50° 36′ 53″, bei 18° den Wert 50° 42′ 3″, bei 364° den Wert 50° 39′ 0″.

Wilkeit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 \,.\, CaCO_3 \,.\, 3\,Ca_3[(SiO_4)(SO_4)]$.

A. S. Eakle und A. F. Rogers (Amer. Journ. Sci. 37, 262—267 [1914]) gaben diesen Namen (nach dem Mineraliensammler Wilke) einem neuen Mineral aus der Kontaktzone von kristallinem Kalkstein und Granodiorit von Sky Blue Hill bei Crestmore, Riverside Co., Süd-Kalifornien. Sie fanden es eingebettet in blauem Calcit und vergesellschaftet mit Granat, Vesuvianit und Diopsid. Es kristallisiert hexagonal und ist von prismatischem Habitus. Gute Messungen ergaben die Winkel der Formen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$; auch die Form $\{31\bar{4}0\}$ konnte festgestellt werden, es ist $(10\bar{1}0):(31\bar{4}0) = 13^\circ 46'$ gemessen, $13^\circ 54'$ berechnet. Die Endflächen sind stark abgrundet; an einem Kristall gab eine Pyramidenfläche den ϱ-Wert $= 40^\circ 9'$; wird diese Form als Einheitspyramide betrachtet, so berechnet sich $a:c = 1:0{,}730$, ein Achsenverhältnis, das demjenigen des Apatites sehr nahe kommt. Das Mineral besitzt eine unvollkommene basale Spaltbarkeit; seine Härte $= 5$, die Dichte $= 3{,}234$ bei 20° C. Die Farbe ist blaß rosarot. Es ist optisch einachsig negativ. $n = 1{,}640 \pm 0{,}005$, die Doppelbrechung $=$ zirka $0{,}004$. Bei starkem Erhitzen wird Wilkeit farblos, beim Abkühlen erhält er eine blaß bläulichgrüne Farbe. Er ist löslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure. Wenn die salpetersaure Lösung stark erhitzt wird, so entweicht CO_2. Einige chemische Analysen wurden ausgeführt und im Mittel erhalten:

	CaO	MnO	P_2O_5	SO_3	SiO_2	CO_2	H_2O	Summe
	54,44	0,77	20,85	12,28	9,62	2,10	Sp.	100,06
Mol.-Verh.	19,66		2,94	3,14	3,20	0,96		
	20		3	3	3	1		

Somit ist Wilkeit entweder eine isomorphe Mischung von $3\,Ca_3(PO_4)_2 \,.\, CaCO_3$ und $3\,Ca_3[(SiO_4)(SO_4)]\,CaO$ oder von $3\,Ca_3(PO_4)_2 \,.\, CaO$ und $3\,Ca_3[(SiO_4)(SO_4)]$ $CaCO_3$, oder auch ein Doppelsalz dieser zwei Komponenten. Der Wilkeit ist häufig in ein weißes, opakes Mineral umgewandelt, das die Verf. als Okenit ansprechen (siehe diese Auszüge 56, 549), es sind jedoch die optischen Eigenschaften dieses Umwandlungsproduktes mit denen des Okenites nicht identisch (siehe diese Auszüge 57, 692).

Kurskit, $2\,Ca_3[PO_4]_2 \,.\, CaCO_3 \,.\, CaF_2$.

Mit diesem Namen benannte W. Tschirwinsky (Material. zur Erlernung der natürl. produkt. Kräfte Rußlands, herausg. von der Russ. Ak. Wiss., Petrograd, 1919, S. 48—50) ein kristallisiertes, radialstrahliges Zement sandiger Phosphorite Rußlands. Das Material hat Verf. schon im Neuen Jahrb. 1911, II, S. 51—74 näher beschrieben; die letztgenannte Arbeit ist in dieser Zeitschr. 54, 520—521 referiert.

Collophan (= Kollophan [Sandberger 1870] = Collophanit [Dana 1892, Lacroix 1910]) $3\,Ca_3(PO_4)_2 . n\,Ca(CO_3,\, F_2,\, SO_4,\, O) . (H_2O)_x$.

A. F. Rogers (Amer. Journ. Sci. 3, 269—276 [1922] und Mineralogy and Petrography of fossil bone. Bull. geol. soc. of America, 35, 535—556 [1924]) schlägt vor, mit diesem Namen das amorphe Äquivalent eines jeden Gliedes der Apatitgruppe, in welchem die Verbindung $3\,Ca_3(PO_4)_2$ vorherrscht, zu bezeichnen.

Er betrachtet es als eine feste Lösung von Calcium-Carbonat, -Fluorid, -Sulphat und -Oxyd in Tricalciumphosphat. Wie viele andere amorphe Mineralien, ist es kolloidalen Ursprungs und enthält eine unbestimmte Menge Wassers; n ist ebenfalls unbestimmt, schwankt aber zwischen 1 und 2. Nach Rogers wären Synonyme von Collophan, außer den obengenannten Kollophan und Collophanit, noch Fluocolophanit (Lacroix 1910), Pyroclasit, Pyroguanit und Glaubapatit (Shepard 1856), Sombrerit (Phipson 1862), Monit (Shepard 1882), Floridit (Cox 1890), Quercyit (Lacroix 1910), Odontolit (Bone turquois) und auch der von C. Elschner (Korallogene Phosphatinseln Austral-Ozeaniens und ihre Produkte, Lübeck 1913) beschriebene **Nauruit** von der Südseeinsel Nauru, ein amorphes, kolloidales Mineral von der Zusammensetzung $3(Ca_3P_2O_8) + [Ca(OH)_2, CaF_2]$. Collophan ist der Hauptbestandteil der Phosphorite oder der sogenannten Phosphatgesteine und der fossilen Knochen. Unter der Leitung von Rogers wurden von K. S. Boynton an Collophan aus fossilen Knochen drei Analysen ausgeführt; die Berechnung der Resultate ergab die Formeln:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 . 0{,}99\,Ca(CO_3,\ SO_4,\ O) . 1{,}86\,H_2O$$
$$3\,Ca_3(PO_4)_2 . 1{,}48\,Ca(CO_3,\ F_2,\ SO_4) . 2{,}18\,H_2O$$
$$3\,Ca_3(PO_4)_2 . 1{,}78\,Ca(CO_3,\ F_2,\ SO_4) . 3{,}03\,H_2O.$$

Die Dichte des Minerals = 2,6—2,9; die Härte = 3 bis 5. Der Brechungsindex schwankt zwischen 1,573 und 1,621; oft ist schwache Doppelbrechung wahrnehmbar.

Phosphorit.

F. Bernauer (Diss. Heidelberg, 1920) hat das Phosphoritvorkommen im Lothringer Lias untersucht. Von praktischer (wenn auch geringer) Bedeutung sind zwei Phosphorithorizonte: die Phosphoritknollen an der Grenze von Lias α und β über dem Gryphitenkalk des südlichen Deutsch-Lothringens und die phosphoritführenden Schichten des oberen Lias über dem Posidonienschiefer im Braunjuragebiet. Die äußere Form der nuß- bis faustgroßen Knollen des unteren Horizontes ist bei einem Teil der Stücke durch Organismen gegeben, andere wieder treten, unabhängig von den organischen Einschlüssen, in Form von unregelmäßigen, rundlichen, warzigen, seltener diskusartigen Gebilden auf. Die Farbe wechselt von tiefschwarz in frischem Zustande über dunkelbraune und gelbbraune Töne bis zu einem kreidigen Weiß, Gelblich- oder Rötlichweiß der verwitterten Knollen. Die Dichte beträgt bei frischen Proben von Werningen 2,6 bis 2,8, bei verwitterten nur noch 2,3. Die Knollen bestehen aus einer Grundmasse, in welcher reichlich kleine weiße Schalentrümmer und vereinzelt größere längliche Splitter liegen, außerdem anorganische Gemengteile: Quarzkörnchen, Feldspäte, Schwefelkies; in Hohlräumen, Rissen und Sprüngen finden sich Schwerspattäfelchen und Kalkspat als Neubildungen. U. d. Mikroskop ist die Grundmasse trüb gelbgrün, olivgrün oder graugrün durchscheinend. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man eine faserig-körnige Struktur. Die Lichtbrechung liegt zwischen 1,544 und 1,654. In den Phosphoritschichten des oberen Horizontes finden sich: 1. knollenförmige Ausscheidungen, 2. phosphoritische Fossilien, 3. aus phosphorsaurem Kalk gebildeter Oolith, 4. phosphoritische Kluftüberzüge. Der Phosphorsäuregehalt der Knollen schwankt beträchtlich. Die Vollanalyse einer frischen, harten Knolle mit ziemlich viel Schalendetritus aus dem unteren Horizont, ausgeführt

im Laboratorium der Preuß. Geol. Landesanstalt ergab die unter I, die Vollanalyse von Oolithkörner des oberen Horizontes die unter II angegebenen Zahlen.

	I	II
P_2O_5	21,63	27,67
CaO	44,10	44,20
MgO	0,95	1,50
K_2O, Na_2O	1,40	0,50
Fe_2O_3	3,08	1,50
Al_2O_3	1,10	1,40
F	2,90	2,11
Cl	Sp.	Sp.
CO_2	0,35	6,20
SO_3	0,30	0,30
H_2O (105°)	0,70	—
SiO_2 lösl.	—	3,0
Unlösl.	8,42	5,92
Summe	99,93%	94,30%

Der Rest in II ist Glühverlust und Bitumen.

In beiden Horizonten läßt sich in den phosphoritischen Gebilden eine Vermehrung des Phosphorgehaltes von unten nach oben feststellen.

W. Heberle (Zeitschr. für prakt. Geol. **22**, 323—340 [1914]) hat das Phosphoritvorkommen der subhercynen Kreidemulde am Nordfuße des Harzes beschrieben. Nach der Art des Vorkommens unterscheidet er zusammengesetzte und Einzelphosphorite. Die ersteren bestehen aus Einzelknollen von dichter Struktur, die durch einen Zement, der in seinen Einzelbestandteilen dem glaukonitischen Mergel bzw. Sande des Nebengesteins entspricht, miteinander verkittet sind. Unter den Einzelphosphoriten finden sich solche mit körniger und solche mit dichter Struktur. Eine mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe ergab folgende Resultate: Phosphorite aus dem Amaltheenton bei Dörnten zeigen eine wenig differenzierte Grundmasse, die von Nädelchen und Schalenbruchstücken durchsetzt ist; vereinzelt finden sich Foraminiferen, selten feine Quarzsplitterchen; im Innern des Phosphorites wurden gerundete Körperchen, die ebenfalls aus der Grundmasse (nur in dichterer Form) bestehen, beobachtet. Risse und Sprünge sind mit Kalkspat ausgefüllt. Ein Phosphorit aus dem Jurensismergel zeigte in der Grundmass neben Schalenbruchstücken Ooiden von konzentrisch-strahliger Struktur. An Dünnschliffen aus dem Hilseisensteinlager ließ sich vorzüglich die Infiltration der Eisenlösungen bis in die feinsten Risse erkennen. In der Grundmasse eines typischen körnigen Phosphorites aus dem Neocommergel lagen zwischen großen, gerundeten Glaukonitkörnern ebenfalls große gerundete Quarzkörner, dazwischen massenhaft Foraminiferen, Schalen- und Spongienbruchstücke. In Phosphoriten aus der obersten Zone des glaukonitischen Mergels bei Langelsheim war eine strömungs-, teilweise wirbelartige Struktur deutlich zu sehen. Glaukonitkörner zeigen oft bis weit über die Mitte gehende, von den Rändern aufgebrochene Risse, welche vollständig von der Grundmasse erfüllt sind, z. B. im Gault bei Dörnten und am Petersberg bei Goslar. Glaukonitkörner der Grundmasse eines dichten Phosphorits aus dem Emscher Konglomerat waren vom

Rande her in Brauneisen umgewandelt. Chemische Analysen (z. T. publiziert in den von der geologischen Landesanstalt herausgegebenen Erläuterungen zu Blatt Harzburg, S. 169—170) zeigen, daß die Phosphorite aus Kalziumphosphat bestehen, das Eisen- und Aluminiumoxyde und organische Substanz als Beimengungen enthält. Außerdem führen sie auch oft Kieselsäure in Form von in der Grundmasse eingebetteten Quarzkörnern. Viele Phosphorite haben in den randlichen Partien einen höheren Phosphorgehalt als in den inneren Teilen, was hauptsächlich bei Vorkommen sekundärer Lagerstätten beobachtet wurde, wogegen einige Analysen von Phosphoriten primärer Lagerstätten das entgegengesetzte Resultat ergaben, höheren P_2O_5-Gehalt im Innern. Die Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß die Entstehung der subhercynen Kreidephosphorite zurückzuführen ist auf die Zersetzung der im Meere lebenden Organismen und die Einwirkung des sich dabei bildenden Ammoniumphosphates auf Calciumlösungen, welche nach der Beschaffenheit der Kreideablagerungen in reichlicher Menge vorhanden sein mußten.

Phosphorite organischen Ursprungs sind nach Fr. Slavík (Bull. intern. ac. sc. de Bohême 1918) in den böhmischen Eisenerzlagerstätten sehr verbreitet. Sie bilden mikroskopische Schichten in Chamosit-, Siderit- und Hämatit-Oolithen, treten auch in makroskopischen Gebilden zusammen mit Siderit, sekundären Eisenoxyden und klastischen Elementen auf. An einem nierenförmigen, braunen, durchscheinenden, vollkommen isotropen Vorkommen von Hřebeny bei Hostomice mit dem Brechungsindex = 1,620 bis 1,625 führte Splíchal eine chemische Analyse aus; die Resultate lauten nach Abzug des unlöslichen Restes:

P_2O_5	SO_3	CO_2	Cl	F	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
33,87	1,79	1,30	0,02	Sp.	47,32	0,76	10,19	2,66	2,17

An mikroskopischem gelblich braunem, durchsichtigem Phosphorit von Karýzek wurde der Brechungsindex zu 1,615 bestimmt, wieder andere, ähnliche Vorkommen ergaben $n = 1{,}58$; $1{,}60$.

Bei Groschlattengrün in der Oberpfalz findet sich Phosphorit in weitester Verbreitung als Ausfüllung zwischen Basaltsäulen. Nach C. Richarz (Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. 72, 1—100 [1920]) handelt es sich bei diesen Bildungen nicht um Verwitterungserscheinungen und Auslaugungsprodukte, da der Phosphorit sich zwischen den vollständig frischen Basaltsäulen ausgeschieden hat, sondern um Neubildungen, welche wohl aus phosphorsäurehaltigen heißen Quellen der Tiefe sich abgesetzt haben. U. d. M. sieht man winzig kleine Körnchen von mittlerer Lichtbrechung. Die Doppelbrechung ist schwach. Die Kristallform ist im allgemeinen nicht zu erkennen, bisweilen treten jedoch kleine Säulchen auf mit negativer Hauptzone. Offenbar liegt feinkörniger Apatit vor und keine amorphe Bildung, wie wohl sonst bei Phosphoriten. Auf Veranlassung von O. M. Reis wurde von dem Vorkommen eine chemische Analyse ausgeführt. Die Resulate lauten:

In HCl unlöschlich	31,47%
davon SiO_2	26,64
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,51
MgO	1,64

Der lösliche Teil enthält:

P_2O_5	21,23%
CaO	37,57
MgO	1,61
Glühverl.	7,78

Außerdem wurde vom Verf. Cl und F nachgewiesen.

Nördlich von Neu-Guinea in Niederländisch-Indien liegt die kleine unbewohnte Insel Ajawi. Die östliche Seite der Insel wird von zirka 16 m hohen Felsen gebildet, die aus Phosphorit bestehen. Eine von M. Buchner ausgeführte unvollständige Analyse ergab:

P_2O_5	CO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O^-	H_2O^+	Unl.	Total
31,53	7,31	2,83	37,38	2,17	1,48	3,86	0,19	86,75

Außerdem wurde qualitativ viel organische Substanz, auch F und Spuren von Cl nachgewiesen. Da das CaO für die vorhandene Phosphorsäure und das vorhandene CO_2 nicht ausreicht, nimmt Verf. an, daß auch Mg- und Fe-Phosphate vorliegen. Die Dichte des Materials = 2,78; seine Härte = 6. Die Entstehung des Phosphorites erklärt Verf. durch einen nachträglich gehobenen Atoll und die Einwirkung der aus Guano enstandenen Phosphorsäure auf den Korallenkalk (A. Wichmann, K. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Proceed. 18, 214—220 [1915] und ebenda 24, 136—142).

A. Lacroix beschreibt im Bull. de la soc. minéral. de France (41, 100 bis 103 [1918]) eine kleine Insel korallogenen Ursprungs, die westlich von Madagaskar liegt und den Namen Juan de Nova trägt. Der Kalkstein ist stellenweise, nämlich da, wo er von Guano überdeckt ist, durch die Einwirkung von Phosphatlösungen in ein bräunliches Calciumphosphat umgewandelt. Die verschiedenen Etappen der Umwandlung lassen sich u. d. M. leicht verfolgen. Das Endprodukt, ein kolloides, im Dünnschliff gelbliches Mineral, wurde von J. Orcel chemisch untersucht (ebenda, S. 104—108).

Die Analysenresultate lauten:

Verlust bei 110°	4,00
H_2O	7,97
Organ. Substanzen	1,27
CO_2	0,14
Cl	0,29
SO_3	0,56
P_2O_5	35,56
CaO	48,63
SrO	0,17
MgO	1,75
Al_2O_3	0,14
Unlösl.	0,05
	100,54

Dichte im Mittel = 2,40.

Eine Spektralanalyse ergab weder Fluor, noch Eisen.

Orcel deutet die Analysenresultate folgendermaßen:

$CaCO_3$	0,31
$CaCl_2$	0,46
$SrSO_4$	0,36
$CaSO_4$	0,68
$P_2O_5 . 3\,MgO$	3,68
$P_2O_5 . 3\,CaO$	72,85
$P_2O_5 Al_2O_3$	0,24
CaO	8,45
Verlust bei 110°	4,00

H_2O	7,97
Org. Substanzen	1,27
Unlösl.	0,05
	100,32

Der CaO-Überschuß ist nach der Ansicht von A. Lacroix als feste Lösung im wasserhaltigen dreibasischem Phosphat enthalten.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Resultate der geologischen Erforschung russischer Phosphoritlagerstätten geben die Abreiten von J. Samojloff: Zur Mineralogie der Phosphoritlagerstätten I und II (Verh. der Komm. d. Mosk. Landwirtschaftl. Instit. z. Untersuchung der Phosphorite **3**, 671—690 [1911] und **4**, 651—671 [1912]). Sie sind in dieser Zeitschrift (**53**, 618 bis 620 [1914] und **55**, 192—193 [1915]) referiert. Nach P. N. Tschirwinsky (Bull. Inst. Polytechn. Don, **5**, 19—23 [1916]) hat V. V. Bogachev in einer geologischen Arbeit (1916) über die von ihm im Glaukonitmergel von Daghestan, Kaukasus, entdeckten Phosphoritknollen berichtet. Sie haben das spezifische Gewicht 2,86 und zeigen im Dünnschliff eine bräunliche Grundmasse von amorphem Phosphat mit reichlich eingeschlossenen Quarz- und Glaukonitkörnchen, etwas Oligoklas und Muskovit, gelegentlich auch Calcitfetzchen und Körner.

Über den Mineralbestand der französischen Phosphorite hat A. Lacroix berichtet (Compt. rend. ac. sc. Paris, **150**, 1213 [1910]). Die Arbeit ist in dieser Zeitschrift referiert (**52**, 183 [1912]).

Sarcopsid, $2R_3P_2O_8 . RF_2$ mit $R = Fe, Mg, Mn, Ca.$

M. Websky veröffentlichte in der Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. **20**, 245 (1868) die Beschreibung eines neuen Minerals aus einem Pegmatitgang bei Michelsdorf, Eulengebirge, Schlesien, das er Sarcopsid benannte. Von Dana und anderen wurde jedoch dieses Mineral nicht als eine besondere Spezies sondern als eine (vielleicht unreine) Varietät von Triplit betrachtet. E. F. Holden (Amer. Min. **5**, 99—102 und 116 [1920] und ebenda **10**, 205—206 [1924]) fand neuerdings in einem Pegmatitgang bei Deering, New-Hampshire, ein Mineral, dessen physikalische Eigenschaften und das Verhalten vor dem Lötrohr vollständig mit der Beschreibung von Sarcopsid übereistimmten. Nach einer mikroskopischen Prüfung des schlesischen Originalmaterials beschloß Holden vollends, daß es sich bei beiden Vorkommen um ein und dasselbe Mineral handelt. Seine Vermutung, daß Sarcopsid eine Spezies für sich darstellt, wurde durch eine chemische Analyse am amerikanischen Vorkommen bestätigt. Die Analysenresultate sind nachstehend angegeben (I), zum Vergleich auch die von Websky angegebene Zusammensetzung des schlesischen Minerals (II):

	I	Mol.-Verh.		II
Fe_2O_3	1,70	.021		8,83
FeO	39,87	.554		30,53
MnO	10,83	.152	.822[1]) = 7,03	20,57
CaO	4,38	.078		3,40
MgO	0,68	.017		—
P_2O_5	33,26	.234	2,00	34,73

1) Fe_2O_3 zu FeO umgerechnet, da das Ferrieisen sich zweifellos durch Oxydation aus dem Ferroeisen gebildet hat.

	I	Mol.-Verh.		II
F	4,35	.229	1,96	n. best.
H_2O^-	1,53			[1,94][2]
Unlösl.[1]	3,22			—
	99,82			100,00%
$O=F$	1,83			
Total	97,99%			

Da alles Wasser unterhalb 110° entweicht, wird es von Holden als unwesentlicher Bestandteil bei der Berechnung der Formel (siehe oben) nicht berücksichtigt. Websky hatte Fluor zwar nicht bestimmt, jedoch qualitativ nachgewiesen. U. d. M. unterscheidet sich das schlesische Mineral vom amerikanischen in der Hauptsache dadurch, daß es stellenweise grünliche und bläuliche Verwitterungsprodukte enthält, was in den Analysenresultaten durch einen relativ großen Gehalt an Ferrieisen zum Ausdruck kommt. Das Originalmaterial besteht aus kleinen verworren-faserigen Aggregaten, vom amerikanischen Vorkommen lagen Holden größere Massen mit parallelfaseriger Struktur vor. An ihnen wurde eine deutliche Spaltbarkeit annähernd senkrecht zu den Fasern und eine zweite, weniger deutliche parallel der Faserrichtung konstatiert. Härte = 4. Dichte = 3,64. Das frische Material ist fleischrot bis lavendelfarbig, seidenglänzend, in dünnen Splittern durchsichtig. Der Strich ist strohgelb. Der Luft ausgesetzt wird es blau, grün, braun. Der mittlere Brechungsindex wurde am amerikanischen Vorkommen nach der Immersionsmethode zu 1,725 ± 0,005 bestimmt, am schlesischen annähernd zu 1,72. Die Doppelbrechung ist schwach, die Auslöschung in bezug auf die Faserrichtung schief. Vergesellschaftet mit Sarcopsid fanden sich im Pegmatitgang von Deering einige interessante Eisenphosphate. Zwei davon sind Umwandlungsprodukte des Sarcopsids, im wesentlichen Oxydationsprodukte. Zunächst bilden sich die schon erwähnten blauen und grünen Flecke auf dem frischen Material, sodann entsteht ein körniges, dunkelblaues Mineral, ein wasserhaltiges Ferro-Ferri-Phosphat, ähnlich dem blauen Vivianit. Das Endprodukt der Umwandlung ist ein amorphes, gelblich braunes Mineral, das den Sarcopsid in Form einer Kruste bedeckt; es enthält weniger Ferroeisen als das blaue Mineral. Diese Substanz hat den Brechungsindex $n = 1,67 - 1,68$. Es ist augenscheinlich verwandt mit den noch nicht genau definierten amorphen Ferriphosphaten wie Koninckit, Picit, Delvauxit. In der Nähe von Sarcopsid treten im Pegmatit radialfaserige Lagen von Dufrenit auf von brauner bis grünlich schwarzer Farbe; qualitativ wurde zwei- und dreiwertiges Eisen nachgewiesen, Spuren von Mangan, sodann Wasser und Phosphorsäure. Der Brechungsindex ist höher als 1,74, die Längsstreckung der Fasern negativ. Der Pleochroismus ist etwas variabel, gewöhnlich ist n_α = gelblich bis gelblich braun, n_β = licht bis dunkel olivgrün. n_γ liegt senkrecht zur Spaltbarkeit, die Auslöschung ist gerade. Zwischen den Dufrenitbändern und in der Nähe von Dufrenit befindet sich ein feinfaseriges, gelbes Mineral mit folgenden Eigenschaften: Wasserhaltiges Ferriphosphat mit wenig Ferroeisen; positive Längsstreckung, gerade Auslöschung, $n = 1,700 - 1720$ (± .005). Es zeigt den Pleochroismus: dunkelgelb parallel den Fasern, hellgelb senkrecht dazu (Kakoxen?).

1) In der Hauptsache SiO_2, außerdem winzige Glimmerschüppchen.
2) Aus Differenz.

In den vorstehenden Auszügen finden sich Angaben über folgende Kristallarten:

Die Angaben entstammen den Arbeiten folgender Autoren:

Bücherbesprechungen.

O. H. Erdmannsdörffer. **Grundlagen der Petrographie.** 327 Seiten mit 119 Textabbildungen. Verlag F. Enke. Stuttgart 1924.

Dieser Abriß einer allgemeinen Petrographie darf warm empfohlen werden. Als Ergänzung zu der neuen Auflage von H. Rosenbuschs »Elemente der Gesteinslehre« wird das knapp gefaßte Buch gute Dienste leisten. Es stellt, wie im Vorwort betont wird, einen Versuch dar, die geologischen, physikalisch-chemischen und mechanischen Grundlagen der petrographischen Wissenschaft im Zusammenhange darzustellen. Dem Geologen sollen darin die direkten Anwendungen jener allgemeinen Grundwissenschaften auf die ihn speziell interessierenden Probleme, dem mehr physikalisch und chemisch orientierten Mineralogen besonders der Anwendungsbereich seiner Forschungsergebnisse innerhalb der Vorgänge in dem großen Laboratorium der Natur geboten werden. Die Systematik der Gesteine ist völlig außer acht gelassen, was vielleicht zu bedauern ist, aber dem Titel des Buches nicht widerspricht. Merkwürdigerweise fehlt ein besonderes Kapitel, das von den Sedimentgesteinen handelt; in einer Grundlage der Gesamtpetrographie hätte gerade dieser aufstrebende Zweig der Gesteinslehre einen Ehrenplatz verdient. Eingehend werden indessen die Prinzipien der Gesteinsmetamorphose besprochen. Es ist recht aufschlußreich dieses Kapitel zu vergleichen mit dem Spezialwerk »Die Gesteinsmetamorphose I«, das U. Grubenmann und der Referent vor kurzem herausgegeben haben. Man wird erkennen, wie viele Berührungspunkte beide Darstellungen aufweisen, aber auch inne werden, daß in einzelnen Teilen die Begriffsbestimmung und Deutung eine etwas abweichende ist.

Verschiedene Ansichten und Auffassungen über eine Erscheinung werden im übrigen stets in den Hauptzügen mitgeteilt, nicht selten ohne daß der Verfasser eine grundsätzliche Stellung dazu einnimmt. Diese Art der Darstellung, in Verbindung mit den knappen aber guten Literaturangaben wird sicherlich von vielen begrüßt werden; nicht jeder kann so objektiv Wesentliches zusammenfassen wie O. H. Erdmannsdörffer in diesem Buch.

P. N.

W. Eitel. **Über die Synthese der Feldspatvertreter.** Preisschriften gekrönt und herausgegeben von der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig. LII. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1925.

Diese ausgezeichnete Schrift umfaßt 258 Seiten und enthält neben vielen Textfiguren 3 Tafeln. Die Arbeit zerfällt in drei Hauptabschnitte:

1. Die qualitativen Synthesen der älteren Schule.
2. Die physikalisch-chemische Erforschung der Feldspatvertreter und ihre Bildungsbedingungen. Prüfung der Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen an den natürlichen Paragenesen. Genetische Betrachtungen über die Bildung der Feldspatvertreter.

3. Neue Versuche zur Synthese von Feldspatvertretern und Zusammenfassung der bisherigen Experimentalergebnisse.

Sie bietet jedoch weit mehr als diese knappe Haupttitelbezeichnung vermuten läßt, denn Eitel vereinigt mit großem Geschick die physikalisch-chemische und petrographische Betrachtungsweise. Nicht nur finden wir in diesem Buche eine vollständige Zusammenstellung aller auf die Bildung der Feldspatvertreter gerichteten älteren Experimentaluntersuchungen, Eitel selbst hat wesentlich neues experimentelles Material geliefert. Und er begnügt sich nicht mit der Darlegung der Ergebnisse dieser synthetischen Untersuchungen, in ausgezeichneter Weise wird versucht, Nutzanwendungen auf die Fragen der Mineral- und Gesteinsentstehung zu ziehen. Selbstverständlich gibt es hier Fragen, die noch unabgeklärt sind, Deutungsversuche, die nicht ohne weiteres von allen Petrographen angenommen werden. Aber auch in diesem Teil bietet die Schrift weit mehr als nur Anregung, sie klärt über eine Reihe von wichtigen Problemstellungen auf.

Es wäre ungerechtfertigt, Einzelheiten aus dieser Schrift an dieser Stelle zu besprechen. Die Preisarbeit ist als Ganzes eine so hervorragende Leistung, daß sie für ähnliche Gruppenarbeiten als klassisch bezeichnet werden muß. Möge sie viele Leser und noch mehr viele Nachahmer finden. Denn bereits ist die physikalisch-chemische Petrologie zu einem so großen Wissenszweig geworden, daß nurmehr Einzelmonographien der Fülle des Stoffes gerecht werden können.

P. N.

IX. Die Kristallstruktur von β-Cristobalit SiO_2 (bei hohen Temperaturen stabile Form).

Von

Ralph W. G. Wyckoff in Washington.

(Mit 2 Textfiguren.)

Einleitung.

β-Cristobalit ist die zwischen 1470° und 1710° C stabile Form[1]) von kristallinem Siliziumdioxyd. Sie hält sich bis herab zu Temperaturen von etwa 230° C. In der Nähe dieses Punktes tritt eine Umwandlung in die zu niedrigeren Temperaturen gehörende α-Cristobalitmodifikation ein. Merkwürdigerweise liegt die Umwandlungstemperatur zwischen der β- und α-Form nicht ganz fest, sondern hängt von der thermischen Vorgeschichte des betreffenden Kristalls ab. Stellt man Cristobalit bei sehr hohen Temperaturen dar, so liegt der Umwandlungspunkt für $\beta \rightarrow \alpha$ bei etwa 240°, für $\alpha \rightarrow \beta$ bei etwa 270° C; für Cristobalite, die bei niederen Temperaturen entstanden sind, liegen die entsprechenden Punkte bis herab zu 198° bzw. 220° C.

Die Symmetrie des Cristobalits bei Zimmertemperatur ist unbekannt. Die β-Form hingegen soll kubisch sein. Sie ist optisch isotrop[2]) und an einigen mangelhaft entwickelten Kristallen wurden die im kubischen System zu erwartenden Flächen nachgewiesen[3]). Aus diesem Grunde schien es aussichtsvoller, eine volle Strukturbestimmung von β-Cristobalit zu erhalten, als von irgendeiner der anderen kristallinen Modifikationen von SiO_2, und dies gab den Grund zur vorliegenden Untersuchung ab.

---

1) C. N. Fenner, Am. J. Sci. **36**, 331 (1913). J. B. Ferguson und H. E. Merwin, Am. J. Sci. **46**, 417 (1918).

2) E. Mallard, Bull. Soc. Min. **13**, 176 (1890).

3) C. N. Fenner, loc. cit.

Die Röntgenmessungen.

Da gute Einzelkristalle von Cristobalit nicht erhältlich sind, muß man sich mit Pulveraufnahmen begnügen. Es wurde eine Reihe solcher Aufnahmen hergestellt, indem das Präparat auf 290° C und auf 430° C erhitzt gehalten wurde. Der hierzu erforderliche Spektrograph wurde von C. J. Ksanda und dem Verfasser entworfen und soll in einer späteren Arbeit über die Apparatur für Röntgenaufnahmen bei hohen Temperaturen beschrieben werden.

Der Cristobalit war durch Entglasung von Quarzglas bei 1560° C hergestellt. Es waren Proben aus dem früher bereits von Day und Shepherd[1]) sowie von W. P. White[2]) untersuchten Vorrat. Eine Reihe Aufnahmen wurde durch Reflexion an einer Schicht fein pulverisierten Materials hergestellt. Dieser Cristobalit enthält kleine Mengen unveränderten Glases und entsteht in großen Stücken von der äußeren Form des Quarzglases, von dem man ausging. Eine daraus geschliffene Platte gab eine vollständige Pulveraufnahme, die weder in Linienzahl noch -intensität von den Pulveraufnahmen abwich. Da also in der Platte weder große Einzelkristalle noch eine Vorzugslage der kleinen vorhanden war, wurde sie für die weiteren Aufnahmen verwendet.

Zur Eichung des Spektrographen wurden nach den Aufnahmen bei hoher Temperatur am gleichen Präparat bei Zimmertemperatur weitere Aufnahmen angefertigt. Deren Linien wurden weiterhin kalibriert durch Aufnahmen eines innigen Gemenges von Cristobalit und Steinsalz[3]) und hierdurch die Ebenenabstände der α-Modifikation genau festgestellt. Diese Methode hat den Vorteil, alle Ungenauigkeiten, die durch die Dicke des Präparates hereinkommen, zu vermeiden. Die infolge eines ziemlich dicken Präparates und ziemlich breiten Spaltes eingetretene Linienverbreiterung bei den Aufnahmen bei hoher Temperatur setzt die Genauigkeit der nachstehenden Messungen etwa auf die Hälfte der besten, jetzt erreichbaren Genauigkeit herab.

Die Abstände von 12 α-Cristobalitlinien wurden als Mittel aus sechs Vergleichsaufnahmen gewonnen. Diese Abstände, angewandt auf die Aufnahmen bei tiefer Temperatur mit der Cristobalitplatte, gestatten die Entfernung Kristall—Film für die Kamera zu berechnen, die bei hoher Temperatur benutzt wurde. Die Daten für einen β-Cristobalitfilm, die in der üblichen Weise[4]) mit Hilfe dieser Entfernung Kristall—Film gewonnen wurden, sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

---

1) A. L Day und E. S. Shepherd, J. Am. Chem. Soc. **28**, 1089 (1906); Dieselben und F. E. Wright, Am. J. Sci. **22**, 265 (1906).

2) W. P. White, Am. J. Sci. **47**, 1 (1919).

3) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, Kap. VI (New York 1924).

4) R. W. G. Wyckoff, a. a. O.

Tabelle 1.
Daten einer Pulveraufnahme an β-Cristobalit.

Abstand von der Primärlinie mm	$\sin\Theta$	$\sin^2\Theta$	$\frac{0{,}710\,A}{2\sin\Theta}$	Verhältnis der $\sin^2\Theta$
95,24	0,42288	0,17883	0,839	72,0
85,95	0,38390	0,14738	0,925	59,3
83,55	0,37367	0,13963	0,950	56,2
79,64	0,35701	0,12746	0,991	51,3
76,63	0,34407	0,11838	1,032	47,7
72,64	0,32694	0,10689	1,086	43,0
69,98	0,31537	0,09946	1,126	40,0
65,31	0,29487	0,08695	1,204	35,0
62,33	0,28137	0,07917	1,262	31,9
57,01	0,25840	0,06677	1,374	26,9
53,73	0,24376	0,05942	1,456	23,9
47,63	0,21658	0,04691	1,639	18,9
43,88	0,19937	0,03975	1,781	16,0
37,57	0,17136	0,02936	2,072	11,8
30,74	0,14047	0,01971	2,527	8,0
18,73	0,08571	0,00735	4,142	3,0

In einem kubischen Kristall ist

$$\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{n^2(h^2+k^2+l^2)}} \cdot \sin\vartheta_1$$

und die Indizes (h_s, k_s, l_s), die unter dem Winkel ϑ_s auftreten, werden die Beziehungen erfüllen:

$$\frac{\sin^2\vartheta_1}{n_1^2(h_1^2+k_1^2+l_1^2)} = \frac{\sin^2\vartheta_2}{n_2^2(h_2^2+k_2^2+l_2^2)} = \cdots = \frac{\sin^2\vartheta_s}{n_s^2(h_s^2+k_s^2+l_s^2)}$$

oder

$$\frac{\sin^2\vartheta_1}{\sin^2\vartheta_2} = \frac{n_1^2(h_1^2+k_1^2+l_1^2)}{n_2^2(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}$$

und allgemein

$$\frac{\sin^2\vartheta_1}{\sin^2\vartheta_s} = \frac{n_1^2(h_1^2+k_1^2+l_1^2)}{n_s^2(h_s^2+k_s^2+l_s^2)}. \qquad (1)$$

Da aber n_s, h_s, k_s, l_s alles ganze Zahlen sind, müssen, wenn anders β-Cristobalit kubisch ist, die Quadrate der Sinus für die verschiedenen Reflexe im Verhältnis ganzer Zahlen stehen. Durch Probieren erkennt man, daß angenähert ganzzahlige Verhältnisse nur durch die Zahlenreihe der letzten Spalte von Tabelle 1 erhalten werden. Ihre Ganzzahligkeit ist im ganzen in Anbetracht der Meßfehler genügend. Die so gewonnene Kenntnis von $n_s^2(h_s^2+k_s^2+l_s^2)$ für jeden Reflex gibt direkt die In-

dizierung der Tabelle 2 und hieraus den Wert von a_0, der Kante eines möglichen Elementarwürfels.

Tabelle 2.
Weitere Daten der gleichen β-Cristobalitpulveraufnahme wie Tabelle 1.

Beobachtete Netzebenenabstände Å	Beobachtete Intensitäten	Indizes	a_0 Å
0,839	0,5	411(2); 110(6)	7,123
0,925	0,75	137(1); 355(1)	7,102
0,950	1,5	123(2)	7,111
0,994	1,0	117(1); 155(1)	7,103
1,032	nur Spuren	111(4)	[7,150]
1,086	nur Spuren	335(1)	7,120
1,126	2,0	130(2)	7,120
1,204	5,5	135(1)	7,128
1,262	3,0	110(4)	7,136
1,374	2,0	111(3); 115(1)	7,138
1,456	6,0	112(2)	7,135
1,639	7,0	133(1)	7,145
1,781	nur Spuren	100(4)	7,120
2,072	2,5	111(2)	[7,175]
2,527	9,0	110(2)	7,148
4,142	20,0	111(1)	[7,178]
			Mittel 7,125 Å

Anm.: Der Reflex 111(2) führt auf einen zu hohen Wert von a_0, weil diese Linie auf der Aufnahme nicht völlig getrennt war von der schwächeren Linie 113(1) (in die Tabelle nicht aufgenommen).

Tabelle 3.
Mittelwerte der Würfelkante a_0 für die vermessenen Photogramme von β-Cristobalit.

Film Nr.	a_0 Å
2	7,113
3	7,125
4	7,128
5	7,124
6	7,117
7	7,119
8	7,131
9	7,129
10	7,115
	Mittel 7,122 Å

Tabelle 3 gibt die a_0-Werte an, die durch Mittelbildung an allen Linien eines jeden Films gewonnen werden. Es ergibt sich, daß alle erhaltenen Linien der Pulveraufnahmen durch eine Würfelzelle von der Kante $a_0 = 7{,}12 \pm 0{,}01$ Å bei 290° C erklärt werden können.

Durch Betrachtung der Dichte läßt sich die Richtigkeit dieser Zelle kontrollieren und die Molekülzahl der Basis ermitteln. Leider liegen über die Dichte von β-Cristobalit keine Untersuchungen vor. Es ist jedoch bemerkt worden[1]), daß entglastes Quarzglas beim Kühlen klar und durchsichtig bleibt, bis beinahe an den Umwandlungspunkt von der β- zur α-Modifikation. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß β-Cristobalit sowohl in der Dichte als auch im thermischen Ausdehnungskoeffizienten dem Quarzglas sehr ähnelt. Die Ausdehnung, die beim Erhitzen der α-Modifikation beobachtet wurde[2]), deutet auch auf eine merklich geringere Dichte der β-Modifikation. Mit dem Wert $\varrho = 2{,}206$ für die Dichte von Quarzglas[3]) wird m, die Molekülzahl im Würfel von der Kante $a_0 = 7{,}12$ Å:

$$m = \frac{(7{,}12 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 2{,}206}{60{,}06 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}} = 8{,}03.$$

Sollte m einen andern Wert als 8 haben, so müßte die Dichte ϱ des Cristobalits so stark von der des Quarzglases abweichen, daß $m = 8$ unbedingt sicher erscheint. (Der nächstkleinere Wert $m = 6$ z. B., der nach der Strukturtheorie überhaupt möglich wäre, erfordert $\varrho = 1{,}65$). Falls β-Cristobalit denselben Ausdehnungskoeffizienten hat wie Quarzglas, so wird die Kante a_0 bei 430° C nur 0,002 Å größer als bei 290° C sein. Mit dem geringen Ausdehnungskoeffizienten stimmt überein, daß die Mittelwerte von a_0 bei den beiden Temperaturen um weniger als 0,1% verschieden sind.

Die Struktur des β-Cristobalits.

Im voranstehenden ist gezeigt worden, daß die Würfelzelle, die für alle Pulverlinien paßt, acht Moleküle SiO_2 enthält. Da für Cristobalit die Kristallklasse nicht bekannt ist, müssen für die weitere Untersuchung alle kubischen Raumgruppen herangezogen werden. Beobachtet werden Reflexe erster Ordnung nur an Flächen mit drei ungeraden Indizes. Diese Tatsache schließt ein für allemal Raumgruppen aus, die das körperzen-

---

1) K. Endell und R. Rieke, Zeitschr. f. anorg. Chem. 79, 239 (1913); Tschermaks Mitt. N. F. 31, 501 (1912).

2) K. Endell und R. Rieke, l. c.

3) A. L. Day und E. S. Shepherd, l. c.

trierte Gitter enthalten. Es ergeben sich weiter drei Möglichkeiten, die acht *Si*-Atome in dem Grundwürfel unterzubringen:

1. indem alle als gleichwertig betrachtet werden

oder indem sie in zwei verschiedenwertigen Gruppen untergebracht werden

2. von je vier gleichwertigen Atomen;
3. von je zwei und je sechs gleichwertigen Atomen.

Hiervon scheidet Möglichkeit 3. aus, da die benötigten zwei- und sechszähligen Punktlagen nur in Raumgruppen vorkommen, die körperzentriert sind.

Die Sauerstoffatome können entweder alle gleichwertig sein; oder in zwei Gruppen von je acht; oder in Gruppen von zwölf und vier (bzw. $6 + 6 + 4$); oder in zwei Gruppen von je vier und eine von acht; oder schließlich in vier Gruppen von je vier Atomen zerfallen. Es läßt sich aber einsehen, daß nur im ersten Fall (16 gleichwertige *O*) Anordnungen entstehen können, die, wie erforderlich, der flächenzentrierten Anordnung nahekommen. Von den verbleibenden Möglichkeiten unterscheiden sich die Anordnungen, die aus den Raumgruppen $T - 2$ und $Te - 2$[1]) gewonnen werden können, von den weiter unten zu erörternden nur darin, daß die eine Hälfte der *Si*-Atome näher von *O*-Atomen umgeben ist als die andere Hälfte. Insofern durch eine solche Abänderung der unten aufzustellenden Struktur auch gerade Reflexe erster Ordnung entständen, muß diese Anordnung ebenfalls ausgeschaltet werden.

Es bleiben mithin nur die beiden folgenden Atomanordnungen[2]), die sich aus den Raumgruppen[3]) $Ti - 4$, $O - 4$, $Oi - 7$ herleiten lassen:

Si (8f) $0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0;\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$.

O entweder

I. eines in $\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}$ und 15 weitere in gleichwertigen Lagen nach (16b);

II. eines in $\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}$ und 15 weitere in gleichwertigen Lagen nach (16c).

Diesen Anordnungen ist man bereits bei den Untersuchungen über Spinelle[4]) und über verschiedene anorganische Komplexsalze[5]) begegnet.

---

1) R. W. G. Wyckoff, An analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups, p. 121 (Washington 1922). [$T - 2 = \mathfrak{T}^2$ (Schoenflies); $Te - 2 = \mathfrak{T}_d^2$ (Schoenflies). Anm. d. Übersetzers.]

2) R. W. G. Wyckoff, a. a. O. S. 144; P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Discontinuums, S. 396 (Leipzig 1919).

3) $\mathfrak{T}_h^4$, $\mathfrak{O}^4$, $\mathfrak{O}_h^7$ (Anm. d. Übersetzers).

4) S. Nishikawa, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo 8, 199 (1915).

5) R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. **44**, 774 (1922); R. W. G. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1994 (1922).

Die Haupteigentümlichkeiten der Röntgenbilder, die aus ihnen folgen, sind daher schon ausgearbeitet worden. So weiß man, daß z. B. keine Reflexe zweiter und sechster Ordnung an Flächen mit zwei geraden Indizes entstehen. Dies stimmt zu den Pulveraufnahmen.

Die Anordnungen I und II der Sauerstoffatome können durch die Reflexe erster Ordnung von ungemischt ungeraden Ebenen unterschieden werden. Diese zerfallen in zwei Klassen[1] (A) und (B), je nachdem, ob einer oder alle Indizes von der Form $8p \pm 1$ (Klasse A) oder aber von der Form $8p \pm 3$ (Klasse B) sind, wo p eine, für die drei Indizes nicht notwendig gleiche, ganze Zahl ist. Für Ebenen (A) wird die Strukturamplitude $\{4\sqrt{2}\,\overline{Si} + 8\,\overline{O}\}$, wenn die Sauerstoffe die Lagen I haben; für Ebenen (B) entsprechend $\{4\sqrt{2}\,\overline{Si} - 8\,\overline{O}\}$. Liegen die O-Atome in II, so vertauschen sich diese Ausdrücke.

Aus den Tabellen 1 und 2 geht nun hervor, daß die Reflexe erster Ordnung von (A)-Ebenen stark, die von (B)-Ebenen stets sehr schwach sind. Hiernach ist also der Anordnung I der Sauerstoffatome vor der Anordnung II der Vorzug zu geben. Gleicherweise führen die relativen Intensitäten der vier in Tabelle 4 behandelten Linien auf Anordnung I,

Tabelle 4.

Vergleich an vier Pulverlinien von beobachteten und berechneten Intensitäten für die Sauerstofflagen I und II.

Indizes	Intensität		
	Ber. (O in I)	Beobachtet	Ber. (O in II)
111(1)	21,0	20,0	0,2
110(2)	6,2	6,2	6,2
113(1)	0,2	± 2,0	13,6
133(1)	7,0	7,0	0,1

nicht auf II. Diese Intensitätsberechnungen wurden ausgeführt unter Benutzung des üblichen, aber mehr oder weniger empirischen Ausdrucks für die Intensität[2]:

$$I_{(hkl)} \text{ prop. } (A^2 + B^2) \cdot j \cdot \left(\frac{d_{(hkl)}}{n}\right)^{2,35} \tag{2}$$

A und B haben hierin die übliche Bedeutung der sinus- und cosinus-Summen und j ist der Häufigkeitsfaktor, mit dem jede Fläche am Reflex beteiligt ist.

1) S. Nishikawa, l. c.; R. G. Dickinson, l. c.

2) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, p. 201 (New York 1924).

Durch die bisherige Diskussion ist die Struktur des β-Cristobalits auf die Anordnung (8f, 16b) eingeschränkt worden, welche die vorhandenen und die abwesenden Reflexe der Pulveraufnahme erklärt. Es bleibt nun zu untersuchen, ob die relativen Intensitäten der einzelnen Reflexe dieser Anordnung nicht widersprechen.

Die relativen Intensitäten aller auf den Pulveraufnahmen zu erwartenden Linien wurden nach (2) berechnet, unter der Annahme, daß die Streuvermögen $\bar{Si}$ und $\bar{O}$ im Verhältnis der Atomnummern 14 : 8 stehen. Dem Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung dient Tabelle 5. Die

Tabelle 5.

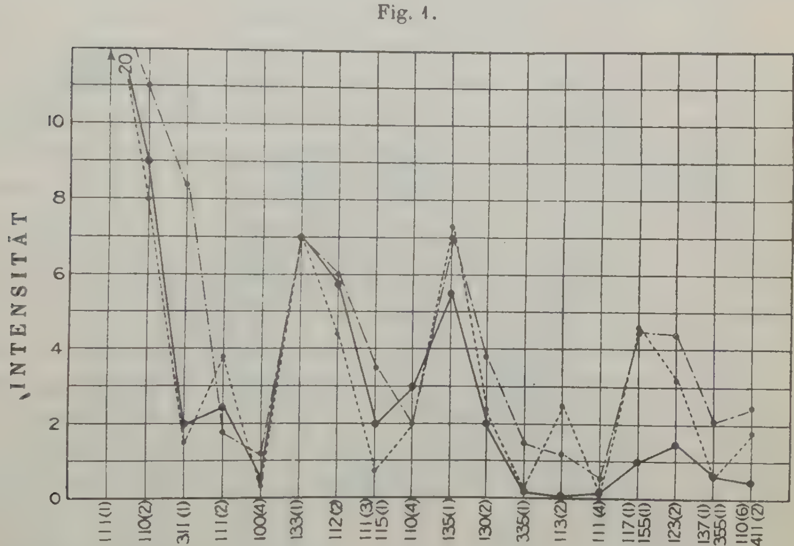
Intensitätsangaben bezüglich der Pulveraufnahmen von Tabelle 1 und 2.

Indizes	Intensität		
	Ber. $\left(\frac{\bar{Si}}{\bar{O}} = \frac{14}{8}\right)$	Beobachtet	Ber. $\left(\frac{\bar{Si}}{\bar{O}} = 5\right)$
411(2); 110(6)	1,4	0,5	2,7
137(1); 355(1)	0,07	0,75	1,8
123(2)	2,5	1,5	4,8
117(1); 155(1)	4,5	1,0	4,5
111(4)	0,01	nur Spuren	0,2
113(2)	2,3	fehlt	0,5
335(1)	0,03	nur Spuren	0,9
130(2)	1,9	2,0	3,6
135(1)	7,1	5,5	7,1
110(4)	2,0	3,0	1,9
111(3); 115(1)	0,07	2,0	1,9
112(2)	3,4	6,0	6,6
133(1)	7,0	7,0	7,0
100(4)	0,02	nur Spuren	0,7
111(2)	3,4	± 2,5	0,8
113(1)	0,2		4,2
110(2)	6,2	9,0	12,0
111(1)	21,0	20,0	21,0

angegebenen beobachteten Intensitäten sind sorgfältige Schätzungen mit bloßem Auge. Sie wurden durch Photometermessungen an den stärksten Linien kontrolliert und ebenso durch verschieden stark belichtete Aufnahmen. Obwohl die Angaben als Absolutwerte nicht taugen, geben sie augenscheinlich recht gut die Reihenfolge der Intensitäten wieder. Die allgemeine Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist gut.

Es gibt aber einige Widersprüche, die nicht dem approximativen Charakter der Formel (2) zur Last gelegt werden können. So sind die theoretischen Werte von 110(2) und 112(2) zu schwach, ebenso die für Ebenen (*B*) [namentlich die Gruppe 111(3), 115(1)]. Man kann dies weitgehend verbessern, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der Streuvermögen für *Si* und *O* größer ist als das ihrer Atomzahlen. Dies geht

Fig. 1.



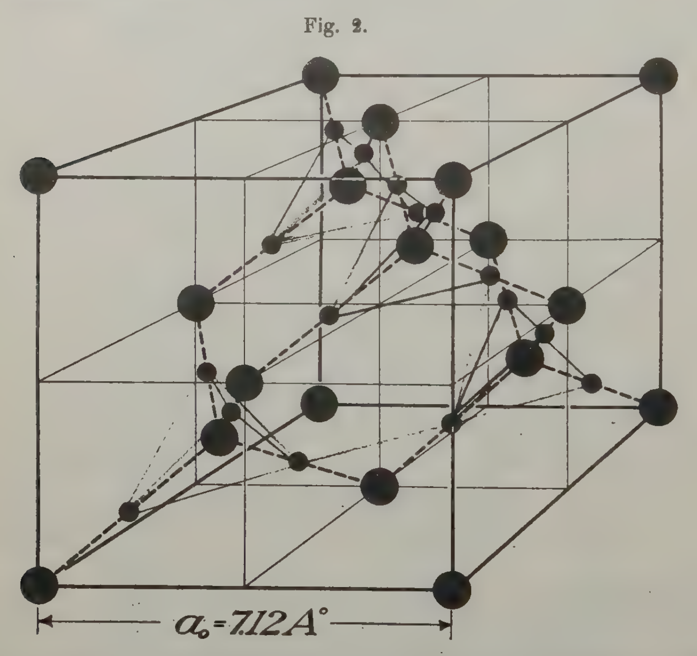
Graphische Darstellung der beobachteten Intensitäten aller auf den Pulveraufnahmen von β-Cristobalit vorkommenden Reflexe (ausgezogene Linie) und der berechneten Intensitäten aller möglichen Reflexe unter den Annahmen $\bar{Si} = 14$, $\bar{O} = 8$ (punktierte Linie) sowie $\bar{Si} : \bar{O} = 5$ (strichpunktierte Linie). Die Intensität ist der ersten Potenz der Strukturamplitude proportional gesetzt.

deutlich aus der letzten Spalte von Tabelle 5 hervor, die die Intensitäten unter der Annahme $\bar{Si} = 5\,\bar{O}$ berechnet enthält. Die beobachteten Intensitäten liegen zwischen diesen und dem vorhergehenden (vgl. Fig. 1). Aus der Tabelle bestätigt sich weiter[1]), daß das Verhältnis der Streuvermögen $\bar{Si} : \bar{O}$ immer größer wird, je komplizierter die reflektierende Ebene ist. Der zu große Intensitätsabfall aller Linien mit steigendem Ablenkungswinkel, ist, zum Teil midestens, durch die Absorption in der ziemlich dicken Platte, die zu den Aufnahmen benutzt wurde, zu erklären.

1) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, **105 A**, 16 (1924).

Es ist behauptet worden[1]), daß bei verschiedenen Kristallen manche Reflexe besser zu der Annahme passen, daß die reflektierte Intensität der ersten statt der zweiten Potenz der Amplitude proportional ist. Konform diesem Vorschlag sind die Punkte in Fig. 1 erhalten worden, indem $\sqrt{A^2 + B^2}$ statt $(A^2 + B^2)$ in Formel (2) benutzt wurde. Im großen ganzen ist die Übereinstimmung hiermit etwa ebensogut, wie in Tabelle 5. Die auffallendste Ausnahme bildet das Verhältnis 117(1) [155(1)]: 123(2).

Fig. 2.



Elementarwürfel von β-Cristobalit. *Si*-Atome durch große, *O*-Atome durch kleine Kreise dargestellt.

Auf den Aufnahmen ist letztere Linie merklich stärker als die erste Doppellinie; aber es ist nicht einzusehen, wie dies errechnet werden kann, es sei denn, daß die reflektierte Intensität einer höheren als der ersten Potenz der Amplitude proportional gesetzt wird.

Als Ergebnis der Pulveraufnahmen läßt sich sagen, daß alle Daten in vorzüglicher Übereinstimmung stehen zu folgender Atomanordnung des Cristobalit, bei der 8 Moleküle im Grundwürfel von der Kantenlänge

$$a_0 = 7{,}12 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$

1) W. H. Bragg, Trans. Roy. Soc. London, **215 A**, 253 (1915). — W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, **105 A**, 16 (1924).

bei 290—430 °C stehen:

Si . . . (8f): $0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0;\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}.$

O . . . (16b): $\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8};\ \frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{1}{8};\ \frac{5}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{5}{8};\ \frac{1}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{5}{8};\ \frac{1}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{7}{8};\ \frac{5}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{7}{8};\ \frac{5}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{3}{8};\ \frac{1}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{3}{8};$
$\frac{7}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{7}{8};\ \frac{3}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{7}{8};\ \frac{3}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{3}{8};\ \frac{7}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{3}{8};\ \frac{7}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{1}{8};\ \frac{3}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{1}{8};\ \frac{3}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{5}{8};\ \frac{7}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{5}{8}.$

Kleinster Abstand: $O \rightarrow Si = 1{,}541$ Å; $\varrho_{290^\circ \mathrm{C}} = 2{,}20$.

Der Grundbereich dieser Struktur ist in Fig. 2 dargestellt.

Diskussion der Struktur.

Die Atomanordnung, die für β-Cristobalit gefunden wurde, unterscheidet sich von allen bisher bekannten Strukturen. Die *Si*-Atome haben dieselbe Lage wie in metallischem Silizium; die *O*-Aome liegen in der Mitte zwischen je zwei nächsten *Si*-Nachbarn. In einer derartigen Structur kann ebensowenig wie in Diamant oder Steinsalz von einer engen Gruppierung weniger Atome zu einem chemischen Molekül die Rede sein. Will man von »Molekülen« sprechen, so kann man damit nur den gesamten Kristall meinen. Man bemerkt, daß jedes *Si*-Atom von vier gleichweiten *O*-Nachbarn, jedes *O* von zwei gleichweiten *Si*-Nachbarn umgeben ist; ob aber diese Koinzidenz mit den Valenzzahlen der beiden Atomsorten physikalisch bedeutsam ist, oder ob sie vom Standpunkt der Valenzlehre aus als mehr oder weniger zufällig bezeichnet werden muß, — das ist zur Zeit noch sehr spekulativ. Wenn es möglich ist, daß Elektronen mehreren Atomen gemeinsam angehören und dies in β-Cristobalit statthat, so ließe sich eine Struktur wie die vorliegende erwarten. Soweit aber die bisherigen Anzeichen reichen, können die *Si*- und *O*-Atome ebensogut elektrisch aufgeladen sein, wie es unzweifelhaft bei den Atomen vieler anorganischer Verbindungen, z. B. $NaCl$ und MgO, der Fall ist.

Man hat gelegentlich den Versuch gemacht[1]), durch Bestimmung des besten Wertes für das Streuvermögen der beteiligten Atome zu entscheiden, ob in einem Kristall Ionen vorhanden sind oder nicht. Diesen Untersuchungen liegt natürlich die stillschweigende Annahme zugrunde, daß das relative Streuvermögen der Atome wenigstens ungefähr proportional zu der Zahl der Elektronen in ihrer Hülle ist. Bei β-Cristobalit gibt es nicht nur keinen derartigen Hinweis auf Ionisierung, sondern die gefundenen Intensitäten werden im Gegenteil am besten wiedergegeben, wenn dem Silizium gegenüber dem Sauerstoff ein viel zu großes Streuvermögen erteilt wird. In Übereinstimmung mit den ganz frühen Erfahrungen über Streuung deuten die Interferenzerfahrungen im großen ganzen dahin, daß schwere Atome pro Elektron mehr streuen als leichte.

1) P. Debye, P. Scherrer, Phys. Zeitschr. **19**, 474 (1918); sowie zahlreiche andere Autoren.

Der Unterschied bei Cristobalit scheint jedoch erheblich größer zu sein als bei andern Kristallen; aber die Messungen genügen nicht, um dies mit Sicherheit behaupten zu können.

Zusammenfassung.

Der Grundwürfel von β-Cristobalit enthält 8 Moleküle SiO_2 in den Atomlagen (8 f, 16 b). Länge der Würfelkante bei 290° C: 7,12 Å; Dichte bei der gleichen Temperatur: 2,20. Es wird darauf hingewiesen, daß keine Zusammenfassung von Atomgruppen zu Molekülen möglich ist und daß Sauerstoff ein geringeres Streuvermögen pro Elektron hat als Silizium.

Washington, Geophysical Laboratory
Februar 1925.

(Eingegangen am 15. März 1925.)

X. Das Gitter des Karborunds (SiC). II.[1])

Von

H. Ott in München.

(Mit 6 Figuren.)

Die Struktur der Modifikation I.

A. Gang der Untersuchung.

I. Feststellung der Symmetrie.

Das Lauebild senkrecht zu 0001 eines makroskopisch vermeßbaren Kristalls diente zur Klasseneinteilung der übrigen unvermeßbaren Kristallsplitter. Die beobachteten Winkel zur Basis dieses Kristalls führen wir in Tabelle I[2]) an. Die Baumhauerschen[3]) Werte der I. Modifikation sind gegenübergestellt:

Tabelle 1.

Goniometrische Vermessung.

Beobachtet:	Baumhauer:
47° 22′	47° 27,5′
54 39	54 46,5
63 34	63 42
68 22	—
74 46	74 13,75
85 35	85 57,75

Das Lauediagramm senkrecht zu 0001 zeigt einwandfrei ditrigonale Symmetrie (Fig. 1) in Übereinstimmung mit dem Befunde von Hauer und Koller und Espig.

1) Man vgl. »Das Gitter des Karborunds (SiC). I.« Zeitschr. f. Krist. **61**, 1925 (im folgenden als »I. Teil« zitiert.

2) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde uns von den Deutschen Carborundumwerken in Reisholz bei Düsseldorf sehr reichhaltiges Material mit weit besserer Flächenausbildung als der obige Kristall zur Verfügung gestellt.

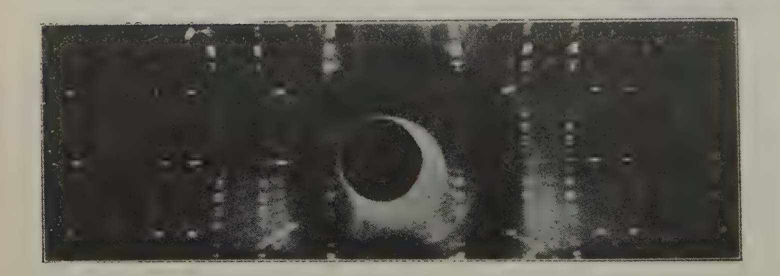
3) Vgl. auch »I. Teil«.

Fig. 1.



Laueaufnahme senkrecht zur Basis.

Fig. 2.



Teil des Drehdiagramms um die c-Achse.

II. Abtasten der Identitätsabstände.

1. Identitätsabstand längs der trigonalen Achse.

»Senkrechtes« Schichtliniendiagramm um die c-Achse (Fig. 2).

Dieses ergab in Widerspruch mit Espigs Befund einen ganz merkwürdigen Identitätsabstand. Tabelle 2 gibt die beobachteten $\sin\sigma$ der

einzelnen Schichtlinien (σ = Neigungswinkel des reflektierten Strahls gegen die Äquatorebene bei Mo-K-Strahlung)[1].

Tabelle 2.
Schichtliniendiagramm um die c-Achse.

$\sin\sigma$	h_3	$\sin\sigma/h_3$
$0{,}018_7$	1	$0{,}018_7$
$0{,}037_4$	2	$0{,}018_7$
$0{,}074_5$	4	$0{,}018_6$
$0{,}093_7$	5	$0{,}018_7$
$0{,}130_8$	7	$0{,}018_7$
$0{,}151_3$	8	$0{,}0186_9$
$0{,}187_6$	10	$0{,}0187_6$
$0{,}205_6$	11	$0{,}0187_0$
$0{,}243_1$	13	$0{,}0187_0$
$0{,}263_3$	14	$0{,}0188_0$
$0{,}281_2$	15	$0{,}0187_5$
$0{,}300_0$	16	$0{,}0187_5$
$0{,}318_1$	17	$0{,}0187_0$
$0{,}355_3$	19	$0{,}0187_0$
$0{,}375_4$	20	$0{,}0187_7$
$0{,}413_4$	22	$0{,}0187_9$
$0{,}429_4$	23	$0{,}0186_5$
$0{,}467_0$	25	$0{,}0186_8$
$0{,}487_3$	26	$0{,}0187_3$

Die Werte von h_3 sind den Schichtlinien demnach zuzuordnen, wie in Tabelle 2, Spalte 2, angegeben. Die $\sin\sigma$ zweier aufeinanderfolgender Schichtlinien (die ausgelöschten 3., 6., 9. usw. mit eingerechnet) schreiten bei dieser Indizierung im Mittel so genau um $0{,}0187_0$ fort, daß an der richtigen Indizierung nicht der geringste Zweifel bestehen kann.

$$\text{Mittelwert } \frac{\sin\sigma}{h_3} = 0{,}0187_0.$$

Daher der Identitätsabstand a_3 auf der c-Achse:

$$a_3 = \frac{0{,}710^{2)}}{0{,}0187_0} = 37{,}9_5 \text{ Å},$$

das ist innerhalb der Meßfehler genau das $2\frac{1}{2}$fache des bei der Modifikatikon II[3]) gefundenen Identitätsabstandes

$$a_3 = 15{,}17 \text{ Å } (15{,}1_7 \cdot 2{,}5 = 37{,}9_3).$$

1) Der größeren Dispersion zuliebe wurden auch hier (wie im I. Teil) orientierende Aufnahmen mit Cu-K-Strahlung gemacht; wir können ihre Ergebnisse jedoch unterdrücken.

2) Mittelwert von λ_α und $\lambda_{\alpha'}$ des Mo.

3) Vgl. »I. Teil«.

Für diesen Identitätsabstand, wie er in seiner Größe bisher nur bei organischen Molekülgittern beobachtet wurde, wird später (Abschnitt B) ein Erklärungsversuch skizziert werden. Der Widerspruch mit den Beobachtungen anderer Autoren (Espig z. B. findet den gleichen Indentitätsabstand, wie bei Typ II) erklärt sich ebenfalls leicht: Um bei *Mo*-Strahlung eine Trennung der eng beieinander liegenden Schichtlinien 1 und 2; 4 und 5 usw. zu erhalten, muß man einmal die Linienbreite durch Verkleinerung des Kristalls[1]) herabdrücken, ferner peinliche Justierung benutzen. Die Basisebene 0001 muß auf mindestens 3 Bogenminuten senkrecht zur Drehachse stehen. Beachtet man dies nicht, so fließen die Schichtlinien 1 und 2, 4 und 5 usw. paarweise ineinander; man faßt diese Paare irrtümlich zu einer einzigen Schichtlinie zusammen und erhält (bis auf die vermeintliche erste Schichtlinie) ein leidlich gutes Fortschreiten der $\sin\sigma$ nach dem Intervall 0,0468 wie bei Modifikation II. Wie wir an den Auslöschungsgesetzen (§ 4) sehen werden, entsteht beim Zusammenfließen der Schichtlinien genau dasselbe Auslöschungsbild, wie bei Modifikation II, was den Irrtum nur noch bestärkt.

2. Identitätsabstände in der Basisebene.

a) Drehachse parallel zu einer Kante der sechseckigen Platte (vgl. Fig. 1, »I. Teil«).
   Es ergab sich als Identitätsabstand $a = 3{,}09$ Å.

b) Drehachse senkrecht zu einer Kante der sechseckigen Platte.
   Es ergab sich als Identitätsabstand $b = 5{,}34$ Å.

Die Identitätsabstände in der Basisebene sind also nach Lage und Größe (innerhalb der Meßfehler) genau die gleichen wie bei Modifikation II.

Bei allen 3 Diagrammen (um die *c*-Achse, *a*- und *b*-Achse) traten bei sehr starker Exposition ganz schwache Schichtlinien auf, die sich nicht einordnen ließen. Ihre nähere Betrachtung und Erklärung s. Abschnitt B, »Diskussion der Atomanordnung«.

III. Molekülzahl der Basisgruppe; quadratische Form.

Da sich Modifikationen I und II bezüglich der Dichte nicht unterscheiden, das Bravaissche Elementarparallelepiped im vorliegenden Falle wegen der größeren a_3-Achse gerade das $2\frac{1}{2}$fache des von Typ II ist, treffen diesmal 15 Moleküle ($= 6 \cdot 2\frac{1}{2}$) auf den Elementarbereich. Die quadratische Form kann aus »Teil I« übernommen werden, wenn an Stelle von k_{33} definitionsgemäß der $2\frac{1}{2}$. Teil eingesetzt wird.

---

1) Unsere zuletzt verwandten Kristalle hatten die Dimensionen von etwa 0,2 mm im Durchmesser.

Tabelle 3[1]).
Übersicht über die vorhandenen Reflexe.

0 1 20		1 2 20		
1 0 19		2 1 19		
—		—		
0 1 17		1 2 17		
1 0 16		2 1 16		
—	1 1 15	—	3 0 15	2 2 15
0 1 14		1 2 14		
1 0 13		2 1 13		
—		—		
0 1 11		1 2 11		
1 0 10		2 1 10		
—		—		
0 1 8		1 2 8		
1 0 7		2 1 7		
—		—		
0 1 5		1 2 5		
1 0 4		2 1 4		
—		—		
0 1 2		1 2 2		
1 0 1		2 1 1		
—	1 1 0	—	3 0 0	2 20
0 1 $\bar{1}$		1 2 $\bar{1}$		
1 0 $\bar{2}$		2 1 $\bar{2}$		
—		—		
0 1 $\bar{4}$		1 2 $\bar{4}$		
1 0 $\bar{5}$		2 1 $\bar{5}$		
—		—		
0 1 $\bar{7}$		1 2 $\bar{7}$		
1 0 $\bar{8}$		2 1 $\bar{8}$		
—		—		
0 1 $\overline{10}$		1 2 $\overline{10}$		
1 0 $\overline{11}$		2 1 $\overline{11}$		
—		—		
0 1 $\overline{13}$		1 2 $\overline{13}$		
1 0 $\overline{14}$		2 1 $\overline{14}$		
—	1 1 $\overline{15}$	—	3 0 $\overline{15}$	2 2 $\overline{15}$
0 1 $\overline{16}$		1 2 $\overline{16}$		
1 0 $\overline{17}$		2 1 $\overline{17}$		
usw.				

IV. Diskussion der Auslöschungen, Aufbau der Basisgruppe.

Das Drehdiagramm um die c-Achse ist mit Vorsicht zu diskutieren; denn bei vollständigen Drehungen wird in dieser Anordnung die tri-

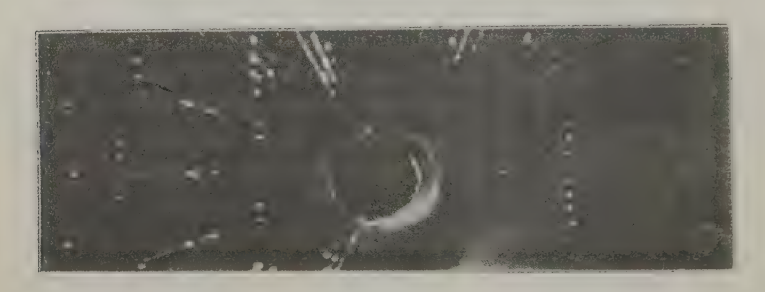
1) Die Indizes beziehen sich wie in »Teil I« auf Bravaissche Achsen unter Fortlassung der Nebenachse.

gonale Symmetrie verwischt. Es wurden daher zwecks Diskussion der Auslöschungen Drehdiagramme um die c-Achse (mit Mo-K-Strahlung) hergestellt, wobei die Drehung nur auf einen Winkelbereich $< 30^{\circ}$ erstreckt wurde (Fig. 3). Außerdem wurden die Lauediagramme senkrecht zu 0001 zur Diskussion herangezogen. Sie zeigten völlige Übereinstimmung mit den letztgenannten Drehdiagrammen.

Wir geben in Tabelle 3 eine Übersicht über die Auslöchungen in einem zur früheren Darstellung analogen Schema. Wir beschränken uns dabei auf wenige Zonen. (Im ganzen ist die Beobachtung auf etwa 600 Reflexe ausgedehnt.)



Fig. 3.



Teil des Drehdiagramms um die c-Achse mit begrenzter Drehung.

Die Ebene 0 0 1 tritt nur auf als: 0 0 15, 0 0 30, 0 0 45, 0 0 60, 0 0 75, 0 0 90, 0 0 105. Die Auslöschungen lassen sich auch in diesem Falle[1]) in einfachen Gesetzen zusammenfassen:

α) Ist $h_1 - h_2 \equiv 0$ (mod. 3), so tritt $h_1 h_2 h_3$ nur und immer auf, wenn $h_3 \equiv 0$ (mod. 15). Beispiele: Es tritt nur auf; 0 0 15, 0 0 30 oder 1 1 0, 1 1 15, 1 1 30 usw.

β) Ist $h_1 - h_2 \equiv k$ (mod. 3) ($k \neq 0$), so tritt $h_1 h_2 h_3$ immer und nur auf, wenn $h_3 \equiv k$ (mod. 3). Beispiele: Es tritt auf: 101, 012, 104, 015; $01\bar{1}$, $10\bar{2}$ usw.

Wir wollen auch im jetzigen Falle, wie bei Modifikation II, an der durchaus plausiblen Annahme festhalten, daß das Gitter der C-Atome kongruent ist zu dem der Si-Atome. Das Zusammenwirken der beiden Atomsorten drückt sich dann durch einen aus dem Strukturfaktor abspaltbaren Faktor aus, den wir vorerst nicht weiter zu berücksichtigen brauchen.

1) Man vgl. auch »I. Teil«.

Wie im Falle der Modifikation II, schließen wir auch im gegenwärtigen Fall aus dem Verhalten von 001 auf 15 gleichbelastete Ebenen, welche den Netzebenenabstand von 001 in $\frac{d}{15} = \frac{a_3}{15}$ unterteilen. Die Unterteilung, mit andern Worten: Der Abstand zweier C- (bzw. Si-) Ebenen besitzt also in Modifikation I genau dieselbe Größe wie in Modifikation II.

Die Ähnlichkeit beider Modifikationen ist jedoch noch viel weitergehend. Wie im »I. Teil«, schließen wir auch jetzt aus den Auslöschungen in der Äquatorschichtlinie ($h_1 h_2 0$), die mit der der Modifikation II völlig identisch ist[1]), daß die C- und Si-Atome nur auf den Geradenscharen $[001]_{00}$, $[001]_{\frac{1}{3},-\frac{1}{3}}$, $[001]_{-\frac{1}{3}\frac{1}{3}}$ (in »Teil I« die Scharen A, B, C genannt) sitzen können. Es ist also jede dieser 3 Geraden mit je 5 Atomen (jeder Sorte) zu belegen.

Weiterhin entnehmen wir aus den Auslöschungsgesetzen die wichtige Tatsache, daß die Rhomboederbedingung erfüllt ist: Alle auftretenden Reflexionen genügen der Bedingung $2h_1 + h_2 + h_3 \equiv 0$ (mod. 3), oder, was dasselbe ist: $-h_1 + h_2 + h_3 \equiv 0$ (mod. 3). Die Struktur kann somit auf rhomboedrische Achsen bezogen werden. Im Elementarrhomboeder liegen dann nur noch 5 Moleküle, und zwar auf der trigonalen Achse angeordnet.

Zwecks leichteren Vergleichs mit Modifikation II ziehen wir es jedoch vor, für den Aufbau der Basisgruppe an unseren Bravaisschen Achsen festzuhalten. Die Rhomboederbedingung kennzeichnet sich dann dadurch, daß die drei Achsenscharen A, B und C mit kongruenter Atomanordnung, jedoch mit einer gegenseitigen Verschiebung von $\frac{a_3}{3}$ bzw. $\frac{2a_3}{3}$ belegt sind.

Unser Problem läßt sich jetzt folgendermaßen formulieren: Man teile die Gerade $[001]_{00}$ in 15 gleiche Teile; welchen Teilpunkten sind die für diese Gerade verfügbaren 5 Atome zuzuordnen, damit keine anderen als die beobachteten Auslöschungen entstehen?

Die ziemlich beträchtliche Zahl der zu untersuchenden Kombinationen lassen sich nun noch erheblich einschränken:

α) Belegt man nämlich den n-ten Teilpunkt auf der Geraden A, so bedingt die rhomboedrische Translationsgruppe ein Auftreten desselben Atoms auf B und C in den Teilpunkten $n + 5$ bzw. $n + 10$. Da zwischen die Basisebene 001 aber 15 gleichbelastete Ebenen eingeschoben sind und

1) Diese Identität der Äquatorschichtlinie sagt aus, daß die Projektion der Atome auf die Basis in beiden Fällen identisch ist.

wir nur 15 Atome zur Verfügung haben, dürfen die Teilpunkte $n+5$ und $n+10$ auf A nicht mehr belegt werden.

β) Eine weitere Vereinfachung ergibt sich aus der Ähnlichkeit mit Modifikation II. Der gleiche Abstand zweier C-Ebenen $0\,0\,h_3$, sowie die gleiche senkrechte Atomprojektion auf die Basis, legt den Schluß nahe, daß die für die Modifikation II charakteristische tetraedrische Atomanordnung auch in Modifikation I auftritt und daß also der größere Identitätsabstand längs a_3 nur durch eine Verdrehung oder Schiebung aufeinander folgender Ebenen $0\,0\,h_3$ verursacht ist. Postulieren wir also die tetraedrische Anordnung für Modifikation I, so müssen wir vermeiden, auf der Geraden A zwei aufeinander folgende Teilpunkte n und $n+1$ zu belegen[1]).

Tabelle 4.

—	2	3	4
6	7	8	9
11	12	13	—

Belegt man nun den Punkt 000, was man unbeschadet der Allgemeinheit darf, so lassen sich die unter Berücksichtigung der Einschränkungen (α) und (β) noch erlaubten Kombinationen aus nebenstehendem Schema (Tabelle 4) gewinnen: Die Zahlen des Schemas bedeuten die Teilpunkte. Man erhält die Plätze der 4 restlichen Atome, indem man von links nach rechts fortschreitend aus jeder Spalte eine Zahl unter fortwährendem

Tabelle 5.

	Atomanordnung						Differenzen
1.	0	2	4	6	8	15	
2.	0	2	4	6	13	15	
3.	0	7	9	11	13	15	2 2 2 2 7
4.	0	2	9	11	13	15	
5.	0	2	4	11	13	15	
6.	0	2	6	9	13	15	
7.	0	4	6	8	12	15	
8.	0	3	7	9	11	15	2 4 3 4 2
9.	0	4	7	11	13	15	
10.	0	2	4	8	11	15	
11.	0	3	6	9	12	15	3 3 3 3 3

1) Es mag erwähnt werden, daß man bezüglich der Basisgruppe zum gleichen Resultat gelangt, wenn man die Annahme der tetraedrischen Anordnung fallen läßt. Um jedoch im vorliegenden nicht endlose Basisgruppen auf ihre Auslöschungen untersuchen zu müssen, haben wir uns hier der genannten vereinfachenden Annahme bedient.

Zeilenwechsel entnimmt, z. B. 6, 2, 8, 4 oder 6, 12, 3, 9 usw.[1]). Wie eine leichte Rechnung zeigt, erhält man 11 Kombinationen, welche in Tabelle 5 zusammengestellt sind. (Die Teilpunkte sind in steigender Reihe geordnet, außerdem ist der zu 0 identische Punkt 15 hinzugefügt.)

Die 11 Kombinationen in Tabelle 5 ergeben jedoch nur 3 voneinander verschiedene Gitter; denn bildet man von jeder der Kombinationen die Differenzen aufeinanderfolgender Atomkoordinaten (= aufeinanderfolgende Atomabstände auf der trigonalen Achse), so lassen sich die Differenzen der Kombinationen 1 bis 5 durch zyklische Vertauschung ineinander überführen, ebenso die Differenzen der 6. bis 10. Kombination. Die Anordnung 11 ist auszuscheiden, weil sie den Identitätsabstand $\frac{3}{15} a_3$ ergäbe.

Zur Diskussion stehen also nur noch die zwei Gitter:

1. 0, 2, 4, 6, 8;
2. 0, 2, 6, 9, 13.

Der Strukturfaktor, bezogen auf Bravaissche Achsen, lautet dann im Falle der Anordnung (1):

$$|S_1| = \underbrace{\left|1 + a^{\frac{2h_3}{15}} + a^{\frac{4h_3}{15}} + a^{\frac{6h_3}{15}} + a^{\frac{8h_3}{15}}\right|}_{S_{A_1}} \cdot \underbrace{\left|1 + a^{\frac{2h_1+h_2+h_3}{3}} + a^{\frac{h_1+2h_2+2h_3}{3}}\right|}_{S_r} \cdot \underbrace{\left|C + Si a^{p h_3}\right|}_{S_p}$$

mit der Abkürzung $a = e^{2\pi i}$. Zur leichteren Übersicht seien die drei Klammerfaktoren mit S_{A_1}, S_r und S_p bezeichnet.

S_{A_1} läßt sich noch umformen zu:

$$\left|S_{A_1}\right| = \left|1 + 2\left(\cos\frac{2\pi h_3}{15} + \cos\frac{4\pi h_3}{15}\right)\right|$$

S_r läßt sich unter Einführung von $h_1 - h_2 = k$ vereinfachen zu:

$$\left|S_r\right| = \left|1 + a^{\frac{-(k-h_3)}{3}} + a^{\frac{k-h_3}{3}}\right| = \left|1 + 2\cos 2\pi\frac{(k-h_3)}{3}\right|.$$

Im Falle (2) erhalten wir:

$$\left|S_2\right| = \underbrace{\left|1 + a^{\frac{2h_3}{15}} + a^{\frac{6h_3}{15}} + a^{\frac{9h_3}{15}} + a^{\frac{13h_3}{15}}\right|}_{S_{A_1}} \cdot \left|S_r\right| \cdot \left|S_p\right|.$$

Oder unter weiterer Vereinfachung:

$$\left|S_{A_2}\right| = \left|1 + 2\left(\cos\frac{2\pi h_3}{15} + \cos\frac{2\pi \cdot 6 h_3}{15}\right)\right.$$

1) Die Punkte 1 und 14 müssen wir, da der Nullpunkt bereits belegt ist, wegen (β) im Schema weglassen.

Diskussion der Strukturfaktoren:

1. S_p verschwindet für keinen Wert von h_3, wenn das Ionengitter mit dem Elektronenverhältnis 10 : 10 ausgeschlossen wird.

2. Das Produkt $S_A S_r$.

a) $k = 0$. Das Produkt $S_{A_1} S_r$, wie $S_{A_2} S_r$ stellt in diesem Falle die Potenzsumme der 15. Einheitswurzeln dar:

$$S_A S_r = \sum_0^{14} {}^v e^{\frac{2\pi i v}{15} h_3}$$

Diese Potenzsumme ist bekanntlich nur von Null verschieden, wenn $h_3 = 15\,n$ ist (n = ganze Zahl). Dies ergibt das Auslöschungsgesetz (α) (vgl. S. 206).

b) $k \neq 0$.

S_r ist nur dann von Null verschieden, wenn $h_3 - k \equiv 0$ (mod. 3) oder $h_3 \equiv k$ (mod. 3) [Auslöschungsgesetz (β)].

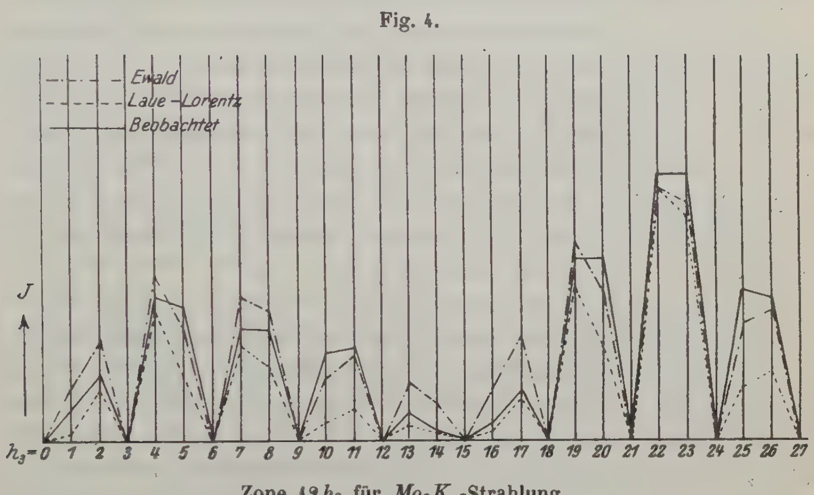
Weitere Auslöschungen besitzen die Strukturfaktoren S_1 und S_2 nicht. Auf Grund der Auslöschungen allein kann also zwischen den beiden Anordnungen (1) und (2) nicht entschieden werden. Wohl besitzen die beiden Faktoren S_{A_1} und S_{A_2} voneinander verschiedene Nullstellen. Aber S_r verschwindet jedesmal bei den nicht gemeinsamen Nullstellen von S_{A_1} und S_{A_2}. Im Gegensatz zur Analyse der Modifikation II sind wir also hier schon vor Bestimmung des Parameterwertes p auf die Diskussion der Intensitäten angewiesen. Wir geben in Tabelle 6 die Werte von $|S_{A_1} S_r|$ bzw. $|S_{A_2} S_r|$ für die Schichtlinien 1 bis 15 ($k \neq 0$) an.

Tabelle 6.
Strukturfaktoren für die Schichtlinien 1—15.

h_3	$\lvert S_{A_1} S_r \rvert$	$\lvert S_{A_2} S_r \rvert$	$\lvert S_p \rvert$
0	—	—	100
1	2,14	0,72	99
2	1,16	1,42	96
3	—	—	90,5
4	0,86	2,58	85
5	1,00	2,00	76
6	—	—	66
7	3,16	3,44	55
8	3,16	3,44	49
9	—	—	42,5
10	1,00	2,00	40
11	0,86	2,58	42,5
12	—	—	49
13	1,16	1,42	55
14	2,14	0,72	66
15	—	—	76

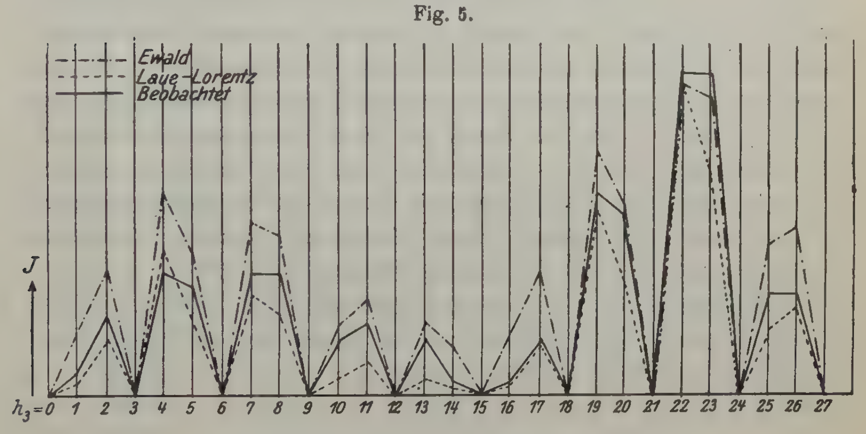
Am augenfälligsten unterscheiden sich die beiden Strukturen im Intensitätsverhältnis der 1. zur 2. Schichtlinie, sowie der 14. zur 15. Schichtlinie. Der experimentelle Befund zeigt folgendes Intensitätsverhältnis (vgl.

Fig. 4.




Zone $12h_3$ für Mo-K_α-Strahlung.

Fig. 5.



Zone $23h_3$ für Mo-K_α-Strahlung.

auch Fig. 4 und 5) $1 \ll 2$; $13 \gg 14$ und scheint demnach für S_{A_2} zu sprechen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß durch schnelle Schwankungen des noch unberücksichtigten Faktors $|S_p|$ das ganze Bild geändert werden kann, da sich der Minimalwert von $|S_p|$ zum Maximalwert wie $2:5$ verhält[1]). Ohne Hilfsannahme bleibt daher nur der Weg

[1]) Für das Streuvermögen: $Si/C = {}^{14}/_6$.

offen, durch graphische Auswertung der beiden Strukturfaktoren S_1 und S_2, wobei die Intensitäten in bekannter Weise als Funktion von p aufgetragen werden, die Unmöglichkeit der einen oder anderen Struktur darzutun.

Die Untersuchung läßt sich jedoch wesentlich abkürzen, unter Beachtung der schon weiter oben gemachten Annahme der tetraedrischen Atomanordnung. Für eine solche kommt dem Parameter p der Wert $p = \frac{1}{20}$ zu (d. h. der $2\frac{1}{2}$. Teil des p-Wertes von Modifikation II). Die Werte von $|S_p|$ $(p = \frac{1}{20})$ sind — bis auf einen Proportionalitätsfaktor — in Tabelle 6, Spalte 4, eingetragen.

Auf Grund dieses langsam veränderlichen Faktors $|S_p|$ kann nur die Anordnung (2) mit dem experimentellen Befund in Einklang gebracht werden.

In Fig. 4 und 5 ist der beobachtete und theoretische Intensitätsverlauf an den gleichen Zonen wie bei Modifikation II (Teil I) dargetan, und zwar für das Schichtliniendiagramm mit vollständiger Drehung (Fig. 2). Die ausgezogenen Kurven geben die beobachteten Intensitäten nach Schätzung wieder und machen daher nur Anspruch auf qualitative Richtigkeit. Die gestrichelte Linie gibt die theoretische Intensität nach Laue-Lorentz[1]). Außerdem haben wir die Intensitäten nach Ewald hinzugefügt, die nach der Formel für symmetrischen Strahlengang berechnet sind (strichpunktierte Linie). Dies ist natürlich anfechtbar, da symmetrischer Strahlengang in den angezogenen Fällen nicht vorliegt. Die Art der Kristallbegrenzung ist aber für die einzelnen Reflexionen nicht bekannt und wir bezweifeln auch, daß durch die Art der Berandung eine wesentliche Veränderung der im vorliegenden Falle verglichenen Intensitäten erfolgen kann, da wir bei der großen Zahl der uns zur Verfügung stehenden und von verschiedenen Kristallsplittern gewonnenen Interferenzaufnahmen niemals eine merkliche Unstimmigkeit bemerkten[2]).

Der theoretische und beobachtete Intensitätsverlauf der Ebenen $h_1 h_2 0$ und der Ebenen $0\,0\,h_3$ ist derselbe wie bei Modifikation II. Es sei daher auf die Fig. 7 und 8 im I. Teil verwiesen.

B. Diskussion der Atomanordnung.

Die tetraedrische Atomanordnung der Modifikation II ist also auch bei Modifikation I zu finden: Jedes Atom der einen Sorte (C) ist von vier Atomen der anderen Sorte (z. B. Si) rein tetraedrisch umgeben. Der

1) Mit den Zusatzfaktoren wie im I. Teil.

2) Der Gang zwischen der 25. und 26. Schichtlinie scheint dem theoretischen Verlauf zu widersprechen. Es wird jedoch später gezeigt werden, daß die 25. Schichtlinie durch eine strukturfremde Reflexion verstärkt ist.

kleinste Abstand $C—Si$ ist wie früher 1,90 Å [1]. Die Vergrößerung des Identitätsabstandes ist durch eine Drehung einzelner Tetraeder um die c-Achse oder mit anderen Worten durch eine Drehung aufeinander folgender Ebenen 001 herbeigeführt. Der Elementarbereich der II. Modifikation ist sogar vollständig im Elementarbereich der I. Modifikation enthalten. Wir sehen dies am besten aus Fig. 6. Es ist in dieser Figur die Belegung der 3 Achsenscharen $[001]_{0,\,0}$, $[001]_{\frac{1}{3},\,-\frac{1}{3}}$ und $[001]_{-\frac{1}{3},\,\frac{1}{3}}$ schematisch für beide Modifikationen dargestellt, wobei Modifikation II bis zur $2\frac{1}{2}$fachen Höhe ihres Elementarbereiches ergänzt ist. Die Übereinstimmung beider Gitter z. B. zwischen $\frac{4}{15}$ und $\frac{11}{15}$ der Höhe ist evident.

Fig. 6.

Atomanordnung der Modif. I u. II auf den Achsenschar. A, B, C.

Strukturtheoretisch kann das gefundene Gitter der Modifikation I der rhomboedrischen Raumgruppe $\mathfrak{C}_3^4$ [2] zugeordnet werden. Die fünf im Elementarrhomboeder auf der polaren trigonalen Achse liegenden Atome einer Sorte (C bzw. Si) sind strukturell nicht gleichwertig, sondern sie zerfallen in 5 Gruppen.

Der große Identitätsabstand von $37{,}9_5$ Å längs der trigonalen Achse läßt sich anscheinend durch ein Minimalprinzip dem Verständnis näher bringen. Da die Untersuchung hierüber noch nicht abgeschlossen ist und wir auch noch das Ergebnis der Modifikation III abwarten möchten, sei der Gedankengang nur ganz kurz skizziert:

Die bis jetzt analysierten Modifikationen I und II legen die Auffassung nahe, daß die tetraedrische Anordnung der C- und Si-Atome mit dem Abstand $C—Si = 1{,}9_0$ Å als das primäre Bauprinzip des Karborundgitters anzusehen ist. Wir können nun die Frage stellen: Welche Gitter sind überhaupt unter Benutzung dieses Prinzips denkbar? (An der Kon-

1) Es mag erwähnt werden, daß dieser Abstand die Summe der Wirkungsradien des C- und Si-Atoms darstellt, wie sie sich aus dem kubischen Diamant- und Siliciumgitter ergeben:

C: 0,77 Å (Gitterkonst. 3,55 Å nach Bragg),
Si: 1,17 Å (» 5,42 Å » Küstner).

Man erhält als Summe: 1,94 Å. Inwieweit in Wirklichkeit eine geringe Abweichung von der Additivität besteht, kann daraus nicht ersehen werden, da es sich um Messungen dreier Autoren handelt, von denen nur die eine (Küstner) Anspruch auf größere Genauigkeit macht. Die Klärung dieser Frage ist jedoch mittels der von uns vor einiger Zeit vorgeschlagenen »Mischmethode« (H. Ott: Verwendung der Pulvermethode zur Präzisionbestimmung von Gitterkonstanten, Sitzungsber. d. Bayr. Akad d. Wiss., Febr. 1924) leicht auszuführen und demnächst beabsichtigt.

2) Niggli, l. c. S. 231.

gruenz des C- und Si-Gitters soll dabei festgehalten werden.) Für die Gitter mit rhomboedrischer Translationsgruppe ist die Beantwortung dieser Frage verhältnismäßig einfach. Wir bezeichnen den Abstand C—Si mit p und die Höhe der einzubauenden Tetraeder mit d; aus geometrischen Gründen ist $p = \frac{3}{4} d$. Die Untersuchung ergibt nachstehende rhomboedrische Gitter der verlangten Art: die Länge der Bravaisschen Basisachsen $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ ist für alle Gitter gleich der Tetraederkante; die Länge der trigonalen Achse a_3 (c-Achse) wird ein gewisses Vielfache von $3\,d$. Im einzelnen ergeben sich die in Tabelle 7 angeführten Gitter. Spalte 2 dieser Tabelle bringt den Identitätsabstand a_3 auf der trigonalen Achse, Spalte 3 die Atomkoordinaten. Der Einfachheit halber geben wir dabei nur die Höhenlage der C-Atome auf der trigonalen Achse an; alle übrigen C-Atome ergeben sich aus der rhomboedrischen Translationsgruppe; die Koordinaten der Si-Atome folgen aus denen der C-Atome durch die Verschiebung um $0\ 0\ p$.

Tabelle 7.

	a_3	Atomkoordinaten
1	$3\,d$	0; ZnS- oder Diamantgitter!
2	$9\,d$	$0, \frac{2}{9}, \frac{4}{9}$
3	$12\,d$	$0, \frac{2}{12}, \frac{5}{12}, \frac{7}{12}$
4	$15\,d$	$0, \frac{2}{15}, \frac{4}{15}, \frac{6}{15}, \frac{8}{15}$
5	$15\,d$	$0, \frac{2}{15}, \frac{6}{15}, \frac{9}{15}, \frac{13}{15}$; SiC, I. Modif.
6	$18\,d$	$0, \frac{2}{18}, \frac{4}{18}, \frac{7}{18}, \frac{9}{18}, \frac{11}{18}$
7	$18\,d$	$0, \frac{2}{18}, \frac{7}{18}, \frac{9}{18}, \frac{11}{18}, \frac{16}{18}$
8	$18\,d$	$0, \frac{3}{18}, \frac{8}{18}, \frac{10}{18}, \frac{13}{18}, \frac{16}{18}$
9	$18\,d$	$0, \frac{2}{18}, \frac{5}{18}, \frac{10}{18}, \frac{13}{18}, \frac{15}{18}$
usw.		

Bei jedem dieser Gitter folgen also die C-Atome längs der trigonalen Achse nicht in gleichen, sondern beständig wechselnden Intervallen, ausgenommen das ZnS- oder Diamantgitter (Nr. 1), wo dieses Intervall konstant und gleich dem Identitätsabstand $3d$ ist. Das Gitter der I. Modifikation (Nr. 5) ist nun vor allen anderen Gittern mit gleichem oder kleinerem Identitätsabstand dadurch ausgezeichnet, daß gleichzeitig Maximal- wie Minimalintervall auf der trigonalen Achse ein Minimum ist; ersteres hat den Wert $4\,d$, letzteres den Wert $2d$.

Es ist außerdem bemerkenswert, daß auch bei Modifikation II Maximal- und Minimalintervall auf den trigonalen Achsen $4\,d$, bzw. $2\,d$ betragen, oder in anderer Auffassung: daß das ZnS-Gitter durch beständige Zwillingsverwachsung unterbrochen wird, wobei gerade ein Minimalabstand von $2\,d$ herbeigeführt wird.

Die Verallgemeinerung der hier skizzierten Untersuchung über die rhomboedrischen Gitter hinaus stößt vorerst noch auf einige Schwierigkeiten, die sich ohne Einbeziehung gewisser Symmetrieforderungen wohl nicht überwinden lassen.

Bei Bestimmung der Identitätsabstände wurde kurz erwähnt, daß bei starker Exposition in den Drehdiagrammen strukturfremde Reflexionen mit schwacher Intensität auftreten.

Dieselben besitzen folgende Lage:

1. In den Drehdiagrammen um die Gerade [100] (a_1-Achse) tritt sehr verwaschen eine Schichtlinie mit $\sin\sigma = 0{,}117$ auf. Verunreinigung des Primärstrahls kommt nicht in Frage. Der Identitätsabstand ergibt sich daraus zu:

$$\frac{0{,}710}{0{,}117} = 6{,}07\ \text{Å}\ \text{d. i. der doppelte des früher ermittelten.}$$

2. In den Drehdiagrammen um die Gerade [1$\bar{2}$0] (b-Achse) tritt ebenso verwaschen eine Schichtlinie mit $\sin\sigma = 0{,}0682$ auf, was dem Identitätsabstand $\frac{0{,}710}{0{,}0682} = 10{,}4$ Å d. i. innerhalb der Meßfehler dieser schwachen Reflexionen gerade das Doppelte des früher ermittelten.

3. In der Drehaufnahme um die Gerade [001] (trig. Achse) treten — auch bei Beschränkung der Drehung auf $< 30^\circ$ — beiderseits der Äquatorschichtlinie und symmetrisch zu dieser — Schichtlinien auf mit folgenden $\sin\sigma$-Werten:

0,047	1
0,096	2
0,141	3
0,186	4
0,230	5
0,327	7
0,381	8
0,423	9
0,464	10

Diese Reflexionen stimmen nun nach Lage genau mit den Reflexionen der Modifikation II überein (vgl. I. Teil). Wir haben es also mit einer Verunreinigung der Modifikation I durch die Modifikation II zu tun[1]). In-

1) Ein Vergleich der obigen Tabelle mit Tabelle 2 ergibt, daß im Schichtliniendiagramm um die c-Achse die 5., 10., 20., 23. und 25. Schichtlinie der Modif. I durch diese strukturfremden Reflexionen verstärkt erscheinen müssen; diese Verstärkung der beobachteten Intensitäten gegenüber den theoretischen ist auch tatsächlich in den Fig. 4 und 5 deutlich zu bemerken.

soweit wäre dieser Befund noch nicht besonders interessant. Die unter (1) und (2) angeführte Beobachtung zeigt jedoch, daß es sich nicht um eine einfache Verwachsung oder um einzelne eingesprengte Kristalle der Modifikation II handelt, sondern daß eine große Zahl von Einsprengseln der II. Modifikation (in statistischer Verteilung) vorhanden sein muß. An der Grenzfläche der beiden Modifikationen ist dann der Gitterabstand a_1 und a_2 gestört und nur eine große Zahl solcher Störungen kann Anlaß geben zum Auftreten der unter (1) und (2) erwähnten Zwischenschichtlinien. Es stimmt damit die Beobachtung überein, daß auch die kleinsten Bruchteile der verwendeten Kristalle von Modifikation I diese strukturfremden Reflexionen zeigten. Da uns bis jetzt noch kein Kristall der Modifikation I vorgekommen ist, der vollständig rein von Modifikation II war, dagegen eine Verunreinigung der weitaus am häufigsten vorkommenden Modifikation II viel seltener beobachtet wurde, neigen wir zur Ansicht, daß unterhalb einer gewissen Temperatur die Modifikation II die stabilere ist und daß der trigonale Kristall der Modifikation I bereits in einer — allerdings äußerst langsamen — Umwandlung begriffen ist.

Die Analyse der III. Modifikation, sowie des »amorphen« Siliciumkarbids ist als Fortsetzung dieser Arbeit beabsichtigt.

Zusammenfassung.

Die trigonale I. Modifikation des Karborunds wurde eindeutig analysiert. Die Struktur besitzt eine rhomboedrische Translationsgruppe.

Die Größe der (hexagonalen) Bravaisschen Achsen ist:

$a = 3{,}09_5$ Å (d. i. der gleiche Wert, wie bei Mod. II)

$c = 37{,}9_5$ Å (d. i. das $2\frac{1}{2}$ fache des c-Wertes der Mod. II).

Auf das hexagonale Bravaissche Elementarparallelepiped treffen 15 Moleküle, deren Koordinaten (auf Bravaissche Achsen bezogen) lauten:

$$C: 0\,0\,0,\ 0\,0\,\tfrac{2}{15},\ 0\,0\,\tfrac{6}{15},\ 0\,0\,\tfrac{9}{15},\ 0\,0\,\tfrac{13}{15};$$

5 weitere C-Atome erhalten wegen der rhomboedrischen Translationsgruppe die Zusatzkoordinaten: $-\frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}$; die 5 letzten C-Atome erhalten die Zusatzkoordinaten: $\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$.

Si: Zu sämtlichen Koordinaten der 15 C-Atome kommen die Zusatzkoordinaten $0\ 0\ p$.

$$p = \tfrac{1}{20}.$$

Die für die Modifikation II charakteristische tetraedrische Anordnung bleibt auch bei Modifikation I erhalten: Jedes Atom der einen Sorte (z. B. C) ist von 4 Atomen der anderen Sorte (z. B. Si) exakt tetraedrisch umgeben. Die Größe der Tetraeder ist die gleiche wie bei Modifikation II.

Der kleinste Abstand Si—C beträgt $1{,}9_0$ Å. Die Annahme ungeladener Atome bestätigt sich auch hier. In der I. Modifikation finden sich eine Unmenge Einsprengsel der hexagonalen II. Modifikation, was auf eine beginnende Umwandlung der trigonalen I. Modifikation in die II. Modifikation deuten kann. In methodischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß auch hier, wie bei der Modifikation II, die Diskussion der Intensitäten auf ein Minimum beschränkt werden konnte und die hauptsächlichsten Bestimmungsstücke des Gitters durch formelmäßige Erfassung der Auslöschungen ermittelt wurden.

Auch diese Arbeit wurde mit Mitteln der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft bestritten.

München, März 1925.

Institut für theoretische Physik
der Universität München.

(Eingegangen am 15. April 1925.)

XI. Kristallorientierungsapparat für Röntgenogramme.

Von

Karl Herrmann in Berlin-Charlottenburg.

(Mit 1 Textfigur.)

Unter den röntgenographischen Untersuchungsmethoden für Kristalle zum Zweck der Strukturforschung beginnt die Polanyi-Schieboldsche Drehkristallmethode einen immer weiteren Raum einzunehmen. Sie liefert »auf einen Schlag die meisten und übersichtlichsten Daten zur Erforschung des Feinbaues«[1]).

Wenn man nun diese Methode für Präzisionsmessungen verwenden will[2]), wird es notwendig sein, den Kristall, der im übrigen nur kleine, mitunter sogar kleinste Dimensionen zu haben braucht, nach irgendeiner kristallographischen Richtung genau zu orientieren und ihn dann zentral in der zylinderförmigen Filmkamera in den Gang der Röntgenstrahlen zu bringen.

Die Orientierungs- und Zentrierungsvorrichtungen der kristallographischen Wissenschaft sind bekannt. Sie bestehen aus zwei Systemen von senkrecht zueinander arbeitenden Schlitten. Das eine Paar besteht aus Kreisschlitten, welche den Kristall um das gemeinsame Zentrum zu drehen gestatten, das andere Paar aus geraden Schlitten, welche jenes Zentrum und damit den Kristall in den Mittelpunkt der optischen Beobachtung zu schieben erlauben.

Diese Apparatur ist nun aus wesentlich zwei Gründen bei der Drehkristallmethode schlecht verwendbar. Erstens ist nämlich ein derartiger Schlittenkopf zu umfangreich für die Zylinderkamera. Und zweitens blendet die Schlitteneinrichtung die abgebeugte Strahlung nach einem

---

1) P. P. Ewald, Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 2 (1925).

2) P. P. Ewald, l. c. »Man sollte alle Mühe dransetzen, es zu einem Präzisionsverfahren auszubauen.«

Halbraum völlig ab, worunter die Ermittlung der wesentlichsten Beobachtungsgröße, des Schichtlinienabstandes, leidet. In der Tat ist denn auch meines Wissens eine solche Schlittenorientierung bei der Drehkristallmethode nicht verwandt worden[1]).

Die im folgenden beschriebene Justierungsmethode bezweckt folgendes: Erstens soll der Kristall in einem Theodolitgoniometer so orientiert und zentriert werden, daß er ohne Änderung dieser Justierung in die Kamera an die richtige Stelle gebracht werden kann, und zweitens soll der Kristall die Strahlung frei nach allen Seiten abbeugen können.

Das Prinzip beruht auf bekannten Sätzen der Kinematik. Eine Parallelverschiebung in einer Ebene läßt sich durch zwei Drehungen in dieser Ebene (um den gleichen Winkel) ersetzen. Will man den Körper nicht parallel verschieben, sondern gedreht in die gewünschte Lage bringen, so muß der eine Drehwinkel vom anderen entsprechend abweichen. Diese Behandlung, in zwei zueinander senkrechten Ebenen vorgenommen, gestattet den Körper im Raume gleichzeitig zu drehen und zu verschieben. — Von der Höhenverstellung, d. h. der Verschiebung längs der Schnittlinie jener beiden Ebenen kann, als das Problem nicht berührend, abgesehen werden.

Dementsprechend sind an dem Fueßschen Theodolitgoniometer, welches einen horizontalen Teilkreis zur Drehung des Objektes, und einen vertikalen zur Drehung des Fernrohres besitzt, folgende Einrichtungen angebracht (siehe Figur).

Der eigentliche Halter besteht aus einem drahtförmigen Träger, der um zwei Kugelgelenke K_1 und K_2 drehbar ist. An der Spitze wird der Kristall (mit Wachs oder dergl.) angeklebt[2]), der Fuß des Halters sitzt auf der Welle W, die auch sonst der Träger der Orientierungseinrichtungen ist und hier nun noch den besonderen Zweck hat, nach Orientierung herausgenommen und in die photographische Kamera eingesetzt werden zu können. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die geometrische Wellenachse genau mit der geometrischen Achse des horizontalen Teilkreises zusammenfällt, was eine unschwer zu erzielende Drehbankpräzision verlangt. — Der Halter kann in der Welle fest sitzen, oder, wie in der Figur zu sehen, mit Hilfe eines Schraubenkopfes befestigt werden.

Die Drehungen selber werden nun mit Hilfe der Gabeln G_1, G_2 und G_3 vorgenommen, deren Lage an Hand der Figur zu betrachten ist.

---

1) Der Kreuztisch auf dem Deckel der Debye-Scherrer-Kamera (vgl. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie 3. Aufl. S. 398) liegt außerhalb der Kamera und dient nur zur Zentrierung.

2) Natürlich schon von vornherein in nicht allzu großer Abweichung von der schließlich gewünschten Richtung (wie bei den Schlittenapparaturen).

Das Gabelpaar G_1 und G_2 liegt mit seinen horizontalen Achsen in einer Ebene parallel zum vertikalen Fernrohrteilkreis, und zwar in derjenigen, die durch den Noniusnullpunkt des horizontalen Teilkreises fixiert ist. Eine Betätigung dieser Gabeln bringt also Bewegungen senkrecht dazu, d. h. in der Objektebene des horizontal gestellten Fernrohres hervor.

Mit der oberen Gabel G_1 wird zunächst der oberhalb des Kugelgelenkes K_1 gelegene Teil des Halters mitsamt dem Kristall gedreht, wodurch die gewünschte Kristallachse parallel zur Nullebene, in welcher der senkrechte Arm des Fadenkreuzes liegt, gestellt, jedoch aus dieser

Fig. 1.



Ebene herausbewegt wird. Diese Herausschiebung wird nun durch Betätigung der unteren Gabel G_2 wieder rückgängig gemacht, nachdem die obere Gabel G_1 zwecks Freigabe des Stieles bis zum Anschlag zurückgezogen ist. Dann folgt eine Korrektur bei G_1, gegebenenfalls noch eine mit G_2, bis die gewählte Kristallrichtung in der Nullebene liegt, oder, wie man es auch ausdrücken kann, bis die Projektion jener Kristallrichtung auf die Objektebene des Fernrohres in der Goniometerachse liegt.

Nun wird die Arretierung des Horizontalkreises gelöst, der Kreis mit Welle, Halter und Kristall um 90° gedreht und dieselbe Behandlung wiederholt. Danach steht nicht nur die Projektion, sondern die ge-

wählte Kristallrichtung selber in der Goniometer- und Wellenachse, abgesehen von Korrekturen, die noch etwa vorzunehmen sind.

Jetzt kann die Welle mit dem Kristall aus dem Goniometer herausgenommen und ein Schnurrädchen von der dem Halter abgekehrten Seite über die Welle geschoben werden. Sodann wird die Welle in die passende Buchse der zylindrischen Kamera eingeführt und die richtige Höheneinstellung durch Visieren längs der Strahlenblende mittels Verstellen des anklemmbaren Schnurrädchens bewirkt. Das angegebene Ziel ist damit erreicht.

Bei der Justierung kann man sich der feineren optischen Hilfsmittel des Instrumentes bedienen. Diese bestehen bei dem genannten Fueßschen Theodolitgoniometer aus einem mit durchfallendem Licht leuchtenden »Signal«, das, wie das Beobachtungsfernrohr, an einem besonderen Arm um den vertikalen Teilkreis des Instrumentes drehbar ist. Die Strahlen treten parallel aus, werden an einer spiegelnden Kristallfläche reflektiert und auf der Bildebene des »auf unendlich« eingestellten Fernrohres abgebildet. Die Gabel G_3, deren Achse senkrecht auf der Ebene der Gabeln G_1 und G_2 steht, gestattet nun in der Nullebene des Instrumentes eine Drehung jener spiegelnden Kristallebene, deren Bewegung man an der Bewegung des gespiegelten »Signals« im Fernrohr messend verfolgen kann.

Man kann so erst eine Ebene und dann eine zweite Ebene des Kristalls senkrecht stellen, indem man ihre Einfallslote horizontal stellt. Dann ist die Zonenachse parallel der Drehachse. Die Versetzung in die Drehachse geschieht wieder mit G_2. Natürlich sind dann Korrekturen erforderlich.

Die zuletzt beschriebene meßbare Drehung des Kristalls kann verwendet werden zur Einstellung äußerlich nicht sichtbarer Zonenachsen des Kristalls als Drehachsen.

Wir denken beispielsweise an die Raumdiagonale [111]. Hierzu wird allerdings vorausgesetzt, daß die Abmessungen des Elementarkörpers bereits bestimmt sind, und daß man von mindestens zwei reflektierenden Flächen des Kristalls die Indizierung kennt. Dann können nämlich die Winkel jener Zonenachse mit den zwei Flächen ausgerechnet und es kann angegeben werden, welchen Winkel die Einfallslote der beiden Ebenen mit der Drehachse bilden und auch welche (horizontalen) Azimute sie von einer frei gewählten Nullebene haben müssen. Die Einstellung der Einfallslote kann verhältnismäßig leicht nach den angegebenen Methoden bewerkstelligt werden[1]).

Auch für Laueaufnahmen läßt sich diese Justierungsmethode verwenden, wie jetzt erklärt werden möge.

1) Bereits praktisch bei verschiedenen Aufnahmen erprobt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Aufnahmen und den Drehkristallphotogrammen ist der, daß bei letzteren eine ausgewählte Zonenachse senkrecht zum Strahlenbündel eingestellt wird, während es bei den Laueaufnahmen so eingerichtet wird, daß eine Zonenachse parallel dem Röntgenstrahl zu liegen kommt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die beschriebene Apparatur auch benutzt werden kann, eine Zonenachse senkrecht zur Drehachse des Goniometers einzustellen. Die Aufgabe, die nun noch zu erfüllen ist, erstreckt sich darauf, auch das Azimut des Kristalls festzulegen. Denn dieses muß bei den stillstehenden Kristallen des Laueverfahrens ein bestimmtes sein, während es bei den Drehkristallen kontinuierlich verändert wird. — Dies Ziel ist erreicht, wenn das Azimut der Welle bezüglich des Goniometers und bezüglich der Lauekamera gleichmäßig fixiert ist.

Zu diesem Zweck wird um die Welle vor dem Einsetzen in das Goniometer ein fixierbarer und in der Höhenrichtung verstellbarer Stellring gelegt, der an einer Stelle parallel zur Achse einen zylindrischen Zapfen trägt. Dieser paßt in eine Bohrung auf dem horizontalen Teilkreis des Goniometers und in eine gleiche Bohrung auf dem Boden der Lauekamera. Die Azimute der beiden Bohrungen, ersteres bezüglich der Ebene senkrecht zur Nullebene des Goniometers, letzteres bezüglich der Röntgenstrahlblende, müssen übereinstimmen oder wenigstens ihrer Abweichung nach ein für allemal bekannt sein. Ist dann der Kristall hinsichtlich der horizontalen Lage der Zonenachse orientiert, so kann die Welle in dem gelockerten Stellring noch azimutal bis zur verlangten Stellung gedreht werden und diese Stellung durch Festlegung des Stellringes fixiert werden. Dann sind Welle samt Kristall zum Einsetzen in die Lauekamera fertig. Damit die noch erforderliche Höhenverstellung bis zur Verschiebung des Kristalls in die Blendenachse nicht durch den Stellring behindert wird, muß dem Fixierungszapfen eine genügende Länge gegeben werden und bei Behandlung im Goniometer auf die Höhe des Stellringes geachtet werden.

Ein Vorteil der Apparatur ist es, daß man damit imstande ist, mehrere Kameras gleichzeitig mit orientierten Kristallen zu beschicken und zu exponieren, ohne daß es notwendig ist, jede Kamera für sich mit einer Orientierungsvorrichtung auszustatten.

Die Apparatur, welche zum Patentschutz, sowie die dazu passenden Kameras, welche zum Musterschutz angemeldet sind, werden von der Firma R. Fueß, Berlin-Steglitz, hergestellt.

Technische Hochschule Berlin.
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Eingegangen am 21. April 1925.

XII. Analytische Untersuchung des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes. Anwendung der Methode der Koordinatentransformation.

Von

P. Bechterew in Leningrad.

(Mit 1 Textfigur.)

Über die Untersuchungsmethode. Allgemeine Ausdrücke des Hookeschen Gesetzes.

Der Inhalt des Themas bezweckt die Erforschung der Einschränkungen, denen die möglichen Werte der Elastizitätskonstanten unterliegen, welche in den Ausdrücken des sogenannten verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes enthalten sind. In einer ersten Arbeit bezüglich dieser Frage[1]) fanden wir, unter Anwendung des Prinzips der Erhaltung der Energie und des Prinzips der minimalen Arbeiten, zahlreiche Einschränkungen in der Form von Ungleichungen. In der vorliegenden Arbeit aber wenden wir die Methode der Transformation der rechtwinkligen Koordinaten in gleichfalls rechtwinklige an. Diese Methode stellt im wesentlichen wiederum die Anwendung des Prinzips der Erhaltung der Energie dar, da wir stets in der Untersuchung den Satz benutzen, daß die Konstanten- und Komponentenwerte nicht davon abhängen, auf welche Weise wir zu dem gegebenen Koordinatensystem gekommen sind.

Auf diese Weise erhalten wir Gleichungen, welche die Konstantenwerte in dem transformierten Koordinatensystem auf Grund der Konstanten im ursprünglichen System berechnen lassen.

Die Methode bringt eine große Klarheit in die Fragen der Konstantenklassifikation, der Bedingungen ihrer Maxima-, Minima- und möglichen

---

1) P. Bechterew, Сообщения о Научно-Технич. раб. в Республике, XII, 20 (1924); — Аналитическое исследование обобщенного закона Гука, применение учения о потенциальной энергии и начала наименьшей роботы, I, изд. автора (1925).

Nullwerte, der Auswahl der Hauptkoordinaten und erläutert die Einwirkung der Elemente der Symmetrie auf die Form des Gesetzes. Außerdem gelingt es so, interessante Konstantenfunktionen, einige Invarianten derselben und auch viele andere Beziehungen zu finden.

Unter den Autoren, die sich auf diesem Gebiete betätigt hatten, muß zunächst Voigt hervorgehoben werden, welcher den Fragen des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes seine meisten wissenschaftlichen Untersuchungen gewidmet und in dieses Gebiet vollkommene Klarheit gebracht hat.

Das verallgemeinerte Hookesche Gesetz stellt die lineare Beziehung zwischen den Komponenten der Spannungen und Deformationen in der Form von linearen Gleichungssystemen für anisotrope, d. h. zunächst kristallinische Körper auf.

Wir wollen diese Gleichungen in der Form von den zwei folgenden gleichwertigen Systemen ausschreiben:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_x &= A_{11}\,\varepsilon_x + A_{12}\,\varepsilon_y + A_{13}\,\varepsilon_z + A_{14}\,\omega_{yz} + A_{15}\,\omega_{zx} + A_{16}\,\omega_{xy}\\
\sigma_y &= A_{21}\,\varepsilon_x + A_{22}\,\varepsilon_y + A_{23}\,\varepsilon_z + A_{24}\,\omega_{yz} + A_{25}\,\omega_{zx} + A_{26}\,\omega_{xy}\\
\sigma_z &= A_{31}\,\varepsilon_x + A_{32}\,\varepsilon_y + A_{33}\,\varepsilon_z + A_{34}\,\omega_{yz} + A_{35}\,\omega_{zx} + A_{36}\,\omega_{xy}\\
\vartheta_{yz} &= A_{41}\,\varepsilon_x + A_{42}\,\varepsilon_y + A_{43}\,\varepsilon_z + A_{44}\,\omega_{yz} + A_{45}\,\omega_{zx} + A_{46}\,\omega_{xy}\\
\vartheta_{zx} &= A_{51}\,\varepsilon_x + A_{52}\,\varepsilon_y + A_{53}\,\varepsilon_z + A_{54}\,\omega_{yz} + A_{55}\,\omega_{zx} + A_{56}\,\omega_{xy}\\
\vartheta_{xy} &= A_{61}\,\varepsilon_x + A_{62}\,\varepsilon_y + A_{63}\,\varepsilon_z + A_{64}\,\omega_{yz} + A_{65}\,\omega_{zx} + A_{66}\,\omega_{xy}
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

und

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon_x &= a_{11}\,\sigma_x + a_{12}\,\sigma_y + \cdots + a_{16}\,\vartheta_{xy}\\
\varepsilon_y &= a_{21}\,\sigma_x + a_{22}\,\sigma_y + \cdots + a_{26}\,\vartheta_{xy}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\omega_{xy} &= a_{61}\,\sigma_x + a_{62}\,\sigma_y + \cdots + a_{66}\,\vartheta_{xy}
\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (2)$$

wo durch Littera σ und ϑ mit Indexen, welche den Achsen eines gewissen Koordinatensystems entsprechen, die Komponenten der normalen und tangentialen Spannungen und durch Littera ε und ω mit analogen Unterschieden die Deformationskomponenten bezeichnet sind. Mit Littera A und a mit Zahlenindexen, welche der Konstantenstellung in der Gesamtheit der Gleichungen entsprechen, werden die allgemeinen Elastizitätskonstanten bezeichnet und im einzelnen mit einem großen A die Elastizitätsmoduln und mit einem kleinen a die Deformationskoeffizienten.

Ebenso wie in der früheren Arbeit haben wir für tangentiale Spannungen $\sqrt{2}$mal größere und für Schubdeformationen ω $\sqrt{2}$mal geringere Größen als gewöhnlich angenommen. Dank diesem Umstand werden in ganz bestimmter Weise auch die Konstantengrößen modifiziert. Als

Resultat wird eine vollkommene Identität der Spannungstheorie und der Deformationstheorie und gleichfalls aller Formeln erzielt, welche für die Konstanten A mit ebensolchen für die Konstanten a gefolgert werden.

Die Ausdrücke (1) und (2) enthalten im ganzen je 36 Konstanten, wobei die Konstanten jeder von diesen Gesamtheiten durch die Konstanten der anderen ausgedrückt werden können. Im Falle einer Substanz mit innerer Symmetrie kann die Zahl der Konstanten geringer sein, doch ist es nach Green bewiesen, daß auch für die am geringsten symmetrischen Substanzen die Zahl der selbständigen und verschiedenen Konstanten die Zahl 21 niemals übersteigen kann, da stets die Gleichungen

$$A_{hk} = A_{kh} \quad \text{und} \quad a_{hk} = a_{kh}$$

gültig sind.

Die physikalische Nomenklatur der Elastizitätskonstanten.

Die angewandte Untersuchungsmethode gestattet in erheblichem Maße die spezifischen Eigenheiten der Konstanten zu erkennen, indem man sie in individuell qualifizierte Gruppen verteilt. Dementsprechend stellen wir in der vorliegenden Arbeit die Fragen über die Qualifikation in den Vordergrund und halten es für notwendig, eine detaillierte Unterscheidung der Konstanten in der Form einer physikalischen Nomenklatur einzuführen, welche die Eigenheiten des physikalischen Sinnes der Konstanten berücksichtigt.

Wir wollen die Moduln der rechten Seiten der Formel (1) in der folgenden Tabelle ausschreiben:

$$\left.\begin{array}{lccc|ccrl}
\text{I} & A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & A_{15} & A_{16} & \text{II} \\
 & A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} & A_{25} & A_{26} & \\
 & A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} & A_{35} & A_{36} & \\
\hline
 & A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} & A_{45} & A_{46} & \\
 & A_{51} & A_{52} & A_{53} & A_{54} & A_{55} & A_{56} & \\
\text{III} & A_{61} & A_{62} & A_{63} & A_{64} & A_{65} & A_{66} & \text{IV}
\end{array}\right\} \quad (3)$$

Durch das mittlere Kreuz wird sie in vier Abschnitte zerteilt, welche durch römische Ziffern bezeichnet sind, und durch parallele Punktierung sind die drei Diagonalen abgegrenzt. Eine derartig ausgeschriebene Tabelle begründet die Klassifikation der Moduln, betreffs welcher augenscheinlich alle Autoren übereinstimmen.

Den I. und IV. Abschnitt nennen wir Hauptteile, den II. und III. Seitenteile. Wir wissen, daß die Hauptdiagonale, welche aus sechs Gliedern besteht, die Gesamtheit in zwei symmetrische Hälften teilt. Somit sind die Teile II und III symmetrisch und ihre Diagonalen, welche wir parallelseitliche nennen, identisch.

Der physikalische Sinn der Konstanten ist durch Differenzierung der Gleichungen (1) nach den Deformationskomponenten und der Gleichungen (2) nach den Spannungskomponenten leicht erkennbar. Dementsprechend, und die Tabelle (3) ergänzend, wollen wir noch die folgende Tabelle aufstellen:

$$\begin{array}{ccc|ccc}
\frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_x} & \frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_y} & \frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_z} & \frac{\partial \sigma_x}{\partial \omega_{yz}} & \frac{\partial \sigma_x}{\partial \omega_{zx}} & \frac{\partial \sigma_x}{\partial \omega_{xy}} \\
\frac{\partial \sigma_y}{\partial \varepsilon_x} & \frac{\partial \sigma_y}{\partial \varepsilon_y} & \frac{\partial \sigma_y}{\partial \varepsilon_z} & \frac{\partial \sigma_y}{\partial \omega_{yz}} & \frac{\partial \sigma_y}{\partial \omega_{zx}} & \frac{\partial \sigma_y}{\partial \omega_{xy}} \\
\frac{\partial \sigma_z}{\partial \varepsilon_x} & \frac{\partial \sigma_z}{\partial \varepsilon_y} & \frac{\partial \sigma_z}{\partial \varepsilon_z} & \frac{\partial \sigma_z}{\partial \omega_{yz}} & \frac{\partial \sigma_z}{\partial \omega_{zx}} & \frac{\partial \sigma_z}{\partial \omega_{xy}} \\
\hline
\frac{\partial \vartheta_{yz}}{\partial \varepsilon_x} & \frac{\partial \vartheta_{yz}}{\partial \varepsilon_y} & \frac{\partial \vartheta_{yz}}{\partial \varepsilon_z} & \frac{\partial \vartheta_{yz}}{\partial \omega_{yz}} & \frac{\partial \vartheta_{yz}}{\partial \omega_{zx}} & \frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \omega_{xy}} \\
\frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \varepsilon_x} & \frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \varepsilon_y} & \frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \varepsilon_z} & \frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \omega_{yz}} & \frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \omega_{zx}} & \frac{\partial \vartheta_{zx}}{\partial \omega_{xy}} \\
\frac{\partial \vartheta_{xy}}{\partial \varepsilon_x} & \frac{\partial \vartheta_{xy}}{\partial \varepsilon_y} & \frac{\partial \vartheta_{xy}}{\partial \varepsilon_z} & \frac{\partial \vartheta_{xy}}{\partial \omega_{yz}} & \frac{\partial \vartheta_{xy}}{\partial \omega_{zx}} & \frac{\partial \vartheta_{xy}}{\partial \omega_{xy}}
\end{array}$$

Diese letztere Tabelle, welche den physikalischen Sinn der Moduln A in der Form von partiellen Ableitungen charakterisiert, und insbesondere die Formeln der »orthogonalen« Transformation, welche unten angeführt werden, ermöglichen mit vollkommener Präzision sämtliche 21 verschiedene Moduln in sechs spezifische Gruppen zu zerteilen, aus welchen die ersten fünf je drei Moduln enthalten und die letzte, sechste, ihrerseits in zwei Untergruppen zerteilt wird, die ebenfalls je drei Moduln einschließen.

Wir halten die Zuteilung in Gruppen für das Wesentlichste, da sie den physikalischen Haupteigenheiten der Moduln entspricht. Deswegen geben wir den Konstanten von jeder Gruppe besondere Benennungen[1]):

I. Gruppe:

Gerade normale Konstanten A_{11} A_{22} A_{33}.

II. Gruppe:

Quere normale Konstanten A_{23} A_{13} A_{12}.

---

1) Anm. d. Red.: vergl. Werke von Lord Kelvin.

III. Gruppe:

Gerade tangentiale Konstanten A_{44} A_{55} A_{66}.

IV. Gruppe:

Quere tangentiale Konstanten A_{56} A_{46} A_{45}.

V. Gruppe:

Gerade asymmetrische Konstanten A_{14} A_{25} A_{36}.

VI. Gruppe:

Quere asymmetrische Konstanten

1. Untergruppe A_{24} A_{15} A_{16}.
2. Untergruppe A_{34} A_{35} A_{26}.

Die Moduln der ersten drei Gruppen werden wir außerdem als charakteristische bezeichnen.

Zum Schluß wollen wir noch darauf hinweisen, daß genau dieselbe Nomenklatur auch für die Deformationskoeffizienten, welche wir mit Littera a bezeichnen, aufgestellt werden kann. Eine derartig durchgeführte Analyse stellt die allgemeine Nomenklatur der Elastizitätskonstanten fest.

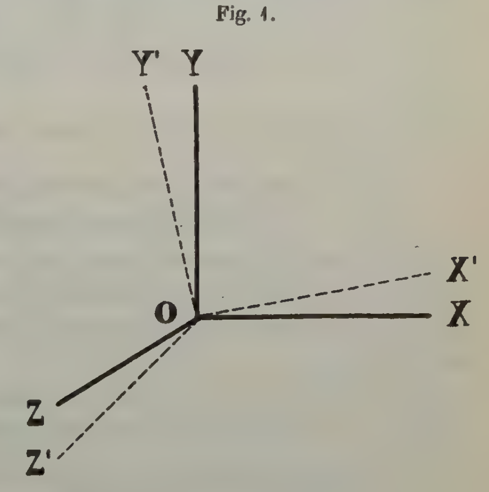
Die räumlichen Transformationen der Koordinaten, — die endliche und die differentiale.

Stellen wir uns die räumliche Transformation der Koordinaten des rechtwinkligen Systems $OXYZ$ in das ebenfalls rechtwinklige $OX'Y'Z'$ vor, wobei der Anfangspunkt unverändert bleibt; siehe Fig. 1.

Wir wollen diese Transformation durch die folgende Tabelle der Winkelkosinuse zwischen den Koordinaten bestimmen:

	OX	OY	OZ
OX'	a_1	b_1	c_1
OY'	a_2	b_2	c_2
OZ'	a_3	b_3	c_3

Fig. 1.



Wir wissen, daß diese neun Kosinuse durch sechs selbständige Gleichungen der Form:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1 \ldots$$
$$a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 = 0 \ldots \text{ usw.}$$

miteinander verknüpft sind.

Auf solche Weise haben wir im ganzen drei Kosinuse, welche unabhängig voneinander verändert werden und durch welche eine Raumtransformation der Koordinaten in dem Raum von drei Dimensionen charakterisiert wird. Für diese leitenden Kosinuse nehmen wir »konventionell«

$$c_2, \quad a_3, \quad b_1$$ [1]

an.

Bei deren partiellen Veränderung bestimmen:

c_2 — die Drehung um die Achse OX
a_3 — » » » » » OY
b_1 — » » » » » OZ.

Ferner könnte man im einzelnen die Transformation durch die Bedingung einschränken, daß die Koordinaten des transformierten Systems mit den Koordinatenlinien des ursprünglichen Systems kongruieren, wobei drei Kosinuse den Wert ± 1 haben und die sechs übrigen gleich Null sind. Diese partiellen Transformationen, in welchen die Winkel zwischen den Achsen der beiden Koordinatsystemen als ein Vielfaches von $\frac{\pi}{2}$ erscheinen, halten wir für richtig, als orthogonale Transformationen zu bezeichnen[2]. Im ganzen sind 48 orthogonale Transformationen möglich: 24 kongruente und 24 spiegelbildliche.

Die differentiale Raumtransformation der Koordinaten werden wir durch drei unabhängige Differentiale charakterisieren

$$dc_2, \quad da_3, \quad db_1,$$

wobei die übrigen Differentiale der Kosinuse sehr einfach ausgedrückt werden:

$$da_1 = db_2 = dc_3 = 0, \; db_3 = -dc_2, \; dc_1 = -da_3, \; da_2 = -db_1. \quad (3\,a)$$

Die allgemeinen Formeln der Elastizitätskonstanten bei Koordinatentransformationen.

Die Elastizitätskonstanten einer anisotropen Substanz hängen im allgemeinen in »einem gegebenen Punkt« von der Wahl der rechtwinkligen Koordinaten ab; mit anderen Worten sie verändern sich bei Koordinatenveränderung.

Die Herleitung der allgemeinen Formel, welche die Ausdrücke der Konstanten A' (oder a') des Koordinatensystems $OX'Y'Z'$ durch die

1) Wir benutzen dieselben nur bei der differentialen Transformation, wobei sie in diesem Anwendungsfalle, im Vergleich mit den bekannten Eulerschen Winkeln ψ, φ, ϑ, vorteilhafter erscheinen.

2) Es sei bemerkt, daß sich dies nicht mit der mathematisch gebräuchlichen Bezeichnung »orthogonale« Substitution oder Transformation deckt.

Konstanten A (oder a) des Systems $OXYZ$ und die Kosinuse der Transformationswinkel darstellt, könnte verschiedenartig gemacht werden; sie könnte sich basieren:

1. Auf die Anwendung der Transformationsformeln der Spannungs- und Deformationskomponenten
$$\sigma'_x = a_1{}^2 \sigma_x + b_1{}^2 \sigma_y + \cdots + \sqrt{2}\, a_1 b_1 \vartheta_{xy}$$
usw.
2. Auf die absolute Invariabilität der Werte der potentiellen Elastizitätsenergie einer Volumeneinheit in einem gegebenen Punkte.
3. Auf die allgemeinen Ergebnisse der Theorie der orthogonalen Substitution mit Anwendung der Lehre über die Determinanten.

Wir wollen diese Rechnungen nicht ausführen, sondern nur bemerken, daß dieselben als beständiges Postulat die Vorstellung des Prinzips der Erhaltung der Energie in sich fassen. Im allgemeinen haben wir:

$$A'_{hk} = \sum_{l=1,2,\ldots 6}^{m=1,2,\ldots 6} (lh)(mk) A_{lm} \qquad \ldots\ldots\ldots (4)$$

und

$$a'_{hk} = \sum_{l=1,2,\ldots 6}^{m=1,2,\ldots 6} (lh)(mk) a_{lm} \qquad \ldots\ldots\ldots (5)$$

wo h, k, l, m nur die Werte 1, 2, ... 6 haben können.

Das Summieren, welches durch das Symbol $\sum$ bezeichnet ist, erstreckt sich obligatorisch auf alle möglichen Verbindungen der genannten Werte l und m, und die symbolischen Faktoren (lh) und (mk) stellen die Elemente an den Kreuzungsstellen der Zeilen l oder m und der Kolonnen h oder k der folgenden Tabelle dar:

	1	2	3	4	5	6
	I					II
1	$a_1{}^2$	$a_2{}^2$	$a_3{}^2$	$\sqrt{2}\, a_2 a_3$	$\sqrt{2}\, a_1 a_3$	$\sqrt{2}\, a_1 a_2$
2	$b_1{}^2$	$b_2{}^2$	$b_3{}^2$	$\sqrt{2}\, b_2 b_3$	$\sqrt{2}\, b_1 b_3$	$\sqrt{2}\, b_1 b_2$
3	$c_1{}^2$	$c_2{}^2$	$c_3{}^2$	$\sqrt{2}\, c_2 c_3$	$\sqrt{2}\, c_1 c_3$	$\sqrt{2}\, c_1 c_2$
4	$\sqrt{2}\, b_1 c_1$	$\sqrt{2}\, b_2 c_2$	$\sqrt{2}\, b_3 c_3$	$b_2 c_3 + c_2 b_3$	$b_1 c_3 + c_1 b_3$	$b_1 c_2 + c_1 b_2$
5	$\sqrt{2}\, a_1 c_1$	$\sqrt{2}\, a_2 c_2$	$\sqrt{2}\, a_3 c_3$	$a_2 c_3 + c_2 a_3$	$a_1 c_3 + c_1 a_3$	$a_1 c_2 + c_1 a_2$
6	$\sqrt{2}\, a_1 b_1$	$\sqrt{2}\, a_2 b_2$	$\sqrt{2}\, a_3 b_3$	$a_2 b_3 + b_2 a_3$	$a_1 b_3 + b_1 a_3$	$a_1 b_2 + b_1 a_2$
	III					IV

(6)

So ist z. B.

$$A'_{11} = \sum_{l=1,2,\ldots 6}^{m=1,2,\ldots 6} (l1)(m1) A_{lm}, \qquad A'_{53} = \sum (l5)(m3) A_{lm} \text{ usw.}$$

Hieraus erhalten wir, indem wir den Ausdruck A'_{11} den Gliedern nach entwickeln,

$$
\begin{aligned}
A'_{11} = {} & a_1{}^2 a_1{}^2 A_{11} + a_1{}^2 b_1{}^2 A_{12} + \cdots + \sqrt{2}\, a_1{}^2 a_1 b_1 A_{16} \\
& + b_1{}^2 a_1{}^2 A_{21} + b_1{}^2 b_1{}^2 A_{22} + \cdots + \sqrt{2}\, b_1{}^2 a_1 b_1 A_{26} \\
& + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& + \sqrt{2}\, a_1 b_1 a_1{}^2 A_{61} + \sqrt{2}\, a_1 b_1 b_1{}^2 A_{62} + \cdots + 2\, a_1 b_1 a_1 b_1 A_{66}
\end{aligned}
$$

usw.

Die erhaltene allgemeine Formel (4) weist darauf hin, daß die Konstanten A' im allgemeinen als 36-gliederige lineare Ausdrücke dargestellt werden, von welchen ein jeder alle Konstanten A enthält, multipliziert je mit Faktoren, welche aus Ausdrücken 4. Ordnung der Winkelkosinuse zusammengesetzt sind.

Wir sehen auch, daß alle Konstanten A' von der Auswahl der Koordinatensysteme abhängig sind, mit anderen Worten, es werden bei der Veränderung der rechtwinkligen Koordinaten im allgemeinen alle Konstanten verändert. Diese wesentliche Schlußfolgerung ist die Folge der entwickelten Theorie, und darf nicht ohne weiteres als a priori selbstverständlich betrachtet werden.

Die Formeln (1) der Ausdrücke des Hookeschen Gesetzes gestatten uns zu behaupten, daß die Konstanten A stets endlich sind. Uns den gefundenen Formeln (4) zuwendend, verbreiten wir diese Behauptung auch auf die Konstanten A'. Es existiert also keine Transformation der rechtwinkligen Koordinaten in ebenfalls rechtwinklige, bei der irgendeine von den Elastizitätskonstanten einen unendlichen Wert erhält.

Wenn wir schließlich bemerken, daß die Elemente der Tabelle (6), ihrem absoluten Werte nach eine Einheit nicht übersteigen, so können wir behaupten, daß die Konstanten A' des transformierten Koordinatensystems im allgemeinen genommen sich aus den Teilen der Konstanten A des ursprünglichen Systems, mit dem Vorzeichen Plus oder Minus genommen, zusammensetzen.

Die Formeln (4) und (5) sind, ihrem Wesen nach, die Grundformeln unserer Untersuchung. Ihre gleiche Form läßt uns voraussehen, daß alle Schlüsse und Beziehungen, welche für die Elastizitätsmoduln gefunden werden, auch für Deformationskoeffizienten gültig sind. Der Einfachheit des Ausschreibens halber werden wir nur mit Moduln operieren.

Partielle Formeln für Elastizitätskonstanten bei orthogonaler Koordinatentransformation. Orthogonale Konstantengruppierungen.

Oben haben wir schon erläutert, was wir unter den Worten »orthogonale Transformation« verstehen.

Die Formeln der Konstanten bei den orthogonalen Koordinatentransformationen, welche Sonderfälle der allgemeinen Transformation darstellen, werden verhältnismäßig einfach ausgedrückt.

Sie bestehen nur aus drei oder sechs Summanden mit Koeffizienten 2. Ordnung der Winkelkosinuse und ergeben sich aus den allgemeinen Formeln (4) auf dem Wege einfacher Substitutionen in die Tabelle (6).

Wir wollen diese partiellen Formeln vollständig ausschreiben, ohne jedoch, der Einfachheit halber, einen Unterschied zwischen den gleichen Größen der miteinander verknüpften Konstanten A_{hk} und A_{kh} zu machen. Auf diese Weise haben wir:

Gerade normale Konstanten — I. Gruppe

$$A'_{11} = a_1^2 A_{11} + b_1^2 A_{22} + c_1^2 A_{33}$$
$$A'_{22} = a_2^2 A_{11} + b_2^2 A_{22} + c_2^2 A_{33}$$
$$A'_{33} = a_3^2 A_{11} + b_3^2 A_{22} + c_3^2 A_{33}$$

Quere normale Konstanten — II. Gruppe

$$A'_{23} = a_1^2 A_{23} + b_1^2 A_{13} + c_1^2 A_{12}$$
$$A'_{13} = a_2^2 A_{23} + b_2^2 A_{13} + c_2^2 A_{12}$$
$$A'_{12} = a_3^2 A_{23} + b_3^2 A_{13} + c_3^2 A_{12}$$

Gerade tangentiale Konstanten — III. Gruppe

$$A'_{44} = a_1^2 A_{44} + b_1^2 A_{55} + c_1^2 A_{66}$$
$$A'_{55} = a_2^2 A_{44} + b_2^2 A_{55} + c_2^2 A_{66}$$
$$A'_{66} = a_3^2 A_{44} + b_3^2 A_{55} + c_3^2 A_{66}$$

Quere tangentiale Konstanten — IV. Gruppe

$$A'_{56} = (b_2 c_3 + c_2 b_3) A_{56} + (a_2 c_3 + c_2 a_3) A_{46} + (a_2 b_3 + b_2 a_3) A_{45}$$
$$A'_{46} = (b_1 c_3 + c_1 b_3) A_{56} + (a_1 c_3 + c_1 a_3) A_{46} + (a_1 b_3 + b_1 a_3) A_{45}$$
$$A'_{45} = (b_1 c_2 + c_1 b_2) A_{56} + (a_1 c_2 + c_1 a_2) A_{46} + (a_1 b_2 + b_1 a_2) A_{45}$$

Gerade symmetrische Konstanten — V. Gruppe

$$A'_{14} = (b_2 c_3 + c_2 b_3) A_{14} + (a_2 c_3 + c_2 a_3) A_{25} + (a_2 b_3 + b_2 a_3) A_{36}$$
$$A'_{25} = (b_1 c_3 + c_1 b_3) A_{14} + (a_1 c_3 + c_1 a_3) A_{25} + (a_1 b_3 + b_1 a_3) A_{36}$$
$$A'_{36} = (b_1 c_2 + c_1 b_2) A_{14} + (a_1 c_2 + c_1 a_2) A_{25} + (a_1 b_2 + b_1 a_2) A_{36}$$

Quere symmetrische Konstanten — VI. Gruppe

1. Untergr.

$$A'_{24} = b_2 c_3 A_{24} + c_2 b_3 A_{34} + a_2 c_3 A_{15} + c_2 a_3 A_{35} + a_2 b_3 A_{16} + b_2 a_3 A_{26}$$
$$A'_{15} = b_1 c_3 A_{24} + c_1 b_3 A_{34} + a_1 c_3 A_{15} + c_1 a_3 A_{35} + a_1 b_3 A_{16} + b_1 a_3 A_{36}$$
$$A'_{16} = b_1 c_2 A_{24} + c_1 b_2 A_{34} + a_1 c_2 A_{15} + c_1 a_2 A_{35} + a_1 b_2 A_{16} + b_1 a_2 A_{26}$$

2. Untergr.

$$A'_{34} = b_2 c_3 A_{34} + c_2 b_3 A_{24} + a_2 c_3 A_{35} + c_2 a_3 A_{15} + a_2 b_3 A_{26} + b_2 a_3 A_{16}$$
$$A'_{35} = b_1 c_3 A_{34} + c_1 b_3 A_{24} + a_1 c_3 A_{35} + c_1 a_3 A_{15} + a_1 b_3 A_{26} + b_1 a_3 A_{16}$$
$$A'_{26} = b_1 c_2 A_{34} + c_1 b_2 A_{24} + a_1 c_2 A_{35} + c_1 a_2 A_{15} + a_1 b_2 A_{26} + b_1 a_2 A_{16} \quad (7)$$

Die Formeln der orthogonalen Transformation, welche nach den Gruppen der Konstanten zerteilt sind, bestätigen mit außerordentlicher Deutlichkeit die obige physikalische Nomenklatur der Konstanten. Tatsächlich besteht die wesentliche Eigenschaft der orthogonalen Gruppierungen, welche mit den Gruppierungen nach dem physikalischen Sinne zusammenfallen, darin, daß in jeder Gruppe die Konstanten A' durch die Konstanten A derselben Gruppe ausgedrückt werden.

Als Resultat müssen wir die wichtige Bedeutung der Formel der orthogonalen Transformation für die Klassifikation der Konstanten anerkennen.

Bei der Anwendung der Formeln (7) überzeugen wir uns, daß in den rechten Seiten stets nur ein Glied in der Form der Konstante A mit dem Koeffizienten $+1$ oder -1 erhalten wird; auf diese Weise erhalten wir im allgemeinen bei orthogonaler Transformation bestimmte Ersetzungen der einen Konstanten durch die andere in ihrem positiven oder negativen Werte.

Die partiellen Formeln der Konstanten bei Koordinatenrotation um die Achse OX.

In den Fragen der Untersuchung der Elastizitätssymmetrieachsen werden bei Koordinatenrotation um die eine von den Koordinatenachsen, z. B. um die Achse OX, partielle Konstantenformeln angewendet. Dabei nimmt die oben angeführte Tabelle der Kosinustransformation die folgende Sonderform an:

1	0	0
0	b_2	c_2
0	$-c_2$	b_2

wo $b_2^2 + c_2^2 = 1$.

Es ist selbstverständlich, daß diese Transformation durch ein Argument, z. B. den Winkel $(OY', OY) = \chi$ vollkommen bestimmt wird, wobei

$$\cos\chi = b_2 \qquad \sin\chi = c_2.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Tabelle (6) ein, so erhalten wir auf Grund der Formel (4) folgende Form der Transformationsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
A'_{11} &= A_{11} \\
A'_{15} &= \cos\chi A_{15} - \sin\chi A_{16} \\
A'_{16} &= \cos\chi A_{16} + \sin\chi A_{15} \\
A'_{13} &= \cos^2\chi A_{13} + \sin^2\chi A_{12} - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin 2\chi A_{14} \\
A'_{12} &= \cos^2\chi A_{12} + \sin^2\chi A_{13} + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin 2\chi A_{14} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (8)$$

usw. [1])

Die Formeln der Konstanten bei der differentialen Koordinatentransformation.

Bei der differentialen, unendlich kleinen Koordinatentransformation unterscheidet sich das aufs Neue erhaltene rechtwinklige Koordinatensystem $OX'Y'Z'$ unendlich wenig von dem anfänglichen $OXYZ$. Auf diese Weise erhalten wir im Grenzwerte die folgenden Werte der Kosinustransformation:

$$a_1 = b_2 = c_3 = 1 \qquad b_1 = c_1 = a_2 = c_2 = a_3 = b_3 = 0 \quad . \quad (9)$$

Um die ersten totalen Differentiale der Elastizitätskonstanten zu erhalten, können wir mehrere Methoden anwenden; wir wollen aber hier nur eine von denselben anführen.

Differenzieren wir die allgemeine symbolische Formel (4), so erhalten wir die allgemeine Formel der Differentiale:

$$d(A_{hk}) = \sum_{l=1,2,\ldots 6}^{m=1,2,\ldots 6} [(lh)d(mk) + (mk)d(lh)]A_{lm} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Um die endlichen Elemente, welche in der rechten Seite dieses Ausdruckes enthalten sind, zu finden, wollen wir die Substitution (9) in der Tabelle (6) machen und, um die differentialen Elemente des Ausdruckes zu finden, die Tabelle (6) differenzieren, d. h. alle ihre sämtlichen Elemente durch ihre Differentiale ersetzen, indem wir in denselben gleichzeitig die Substitutionen (9) und (3a) durchführen. Auf diese Weise erhalten wir die folgenden Tabellen der endlichen und differentialen Formelelemente.

	1	2	3	4	5	6
1	1	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0
4	0	0	0	1	0	0
5	0	0	0	0	1	0
6	0	0	0	0	0	1

1) Nach dieser kurzgefaßten Darlegung finden wir es für möglich, auf das Anführen der Formeln in toto zu verzichten.

	1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	0	$\sqrt{2}\,da_3$	$-\sqrt{2}\,db_1$
2	0	0	0	$-\sqrt{2}\,dc_2$	0	$\sqrt{2}\,db_1$
3	0	0	0	$\sqrt{2}\,dc_2$	$-\sqrt{2}\,da_3$	0
4	0	$\sqrt{2}\,dc_2$	$-\sqrt{2}\,dc_2$	0	db_1	$-da_3$
5	$-\sqrt{2}\,da_3$	0	$\sqrt{2}\,da_3$	$-db_1$	0	dc_2
6	$\sqrt{2}\,db_1$	$-\sqrt{2}\,db_1$	0	da_3	$-dc_2$	0

Diese beiden Tabellen lassen ohne Schwierigkeiten alle Ausdrücke (10) zusammenstellen. Als Resultat erhalten wir die Formeln:

I. Gruppe.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{11} = -2A_{15}\,da_3 + 2A_{16}\,db_1$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{22} = -2A_{26}\,db_1 + 2A_{24}\,dc_2$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{33} = -2A_{34}\,dc_2 + 2A_{35}\,da_3$$

II. Gruppe.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{23} = -(A_{24} - A_{34})dc_2 + A_{25}\,da_3 - A_{36}\,db_1$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{13} = -(A_{35} - A_{15})da_3 + A_{36}\,db_1 - A_{14}\,dc_2$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{12} = -(A_{16} - A_{26})db_1 + A_{14}\,dc_2 - A_{25}\,da_3$$

III. Gruppe.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{44} = -2(A_{24} - A_{34})dc_2 + \sqrt{2}A_{46}\,da_3 - \sqrt{2}A_{45}\,db_1$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{55} = -2(A_{35} - A_{15})da_3 + \sqrt{2}A_{45}\,db_1 - \sqrt{2}A_{56}\,dc_2$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{66} = -2(A_{16} - A_{26})db_1 + \sqrt{2}A_{56}\,dc_2 - \sqrt{2}A_{46}\,da_3$$

IV. Gruppe.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{56} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{55} - A_{66})dc_2 + \left(A_{16} - A_{36} - \frac{1}{\sqrt{2}}A_{45}\right)da_3 + \left(A_{25} - A_{15} + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{46}\right)db_1$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{46} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{66} - A_{44})da_3 + \left(A_{24} - A_{14} - \frac{1}{\sqrt{2}}A_{56}\right)db_1 + \left(A_{36} - A_{26} + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{45}\right)dc_2$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{45} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{44} - A_{55})db_1 + \left(A_{35} - A_{25} - \frac{1}{\sqrt{2}}A_{46}\right)dc_2 + \left(A_{14} - A_{34} + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{56}\right)da_3 \quad (11)$$

V. Gruppe.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{14} &= (A_{13}-A_{12})dc_2+\left(\frac{1}{\sqrt{2}}A_{16}-A_{45}\right)da_3+\left(A_{46}-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{15}\right)db_1\\
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{25} &= (A_{12}-A_{23})da_3+\left(\frac{1}{\sqrt{2}}A_{24}-A_{56}\right)db_1+\left(A_{45}-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{26}\right)dc_2\\
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{36} &= (A_{23}-A_{13})db_1+\left(\frac{1}{\sqrt{2}}A_{35}-A_{46}\right)dc_2+\left(A_{56}-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{34}\right)da_3
\end{aligned}\right\}$$

VI. Gruppe. 1. Untergruppe.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{24} &= -(A_{22}-A_{23}-A_{44})dc_2+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{26}da_3-\left(A_{46}+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{25}\right)db_1\\
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{15} &= \quad (A_{11}-A_{13}-A_{55})da_3+\left(A_{56}+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{14}\right)db_1-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{16}dc_2\\
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{16} &= -(A_{11}-A_{12}-A_{66})db_1+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{15}dc_2-\left(A_{56}+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{14}\right)da_3
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

2. Untergruppe.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{34} &= \quad (A_{33}-A_{23}-A_{44})dc_2+\left(A_{45}+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{36}\right)da_3-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{35}db_1\\
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{35} &= -(A_{33}-A_{13}-A_{55})da_3+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{34}db_1-\left(A_{45}-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{36}\right)dc_2\\
\frac{1}{\sqrt{2}}dA_{26} &= \quad (A_{22}-A_{12}-A_{66})db_1+\left(A_{46}+\frac{1}{\sqrt{2}}A_{25}\right)dc_2-\frac{1}{\sqrt{2}}A_{24}da_3\,.
\end{aligned}\right\}$$

Wir sehen, daß jedes totale Differential von gewissen, genau bestimmten und dabei von wenigen Konstanten abhängig ist. Die Ausdrücke dieser totalen ersten Differentiale können für die Bestimmung der notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Maxima und Minima jeder beliebigen Konstante dienen; so haben wir z. B. Max. oder Min. A_{23} bei $A_{24}-A_{34}=0$, $A_{25}=0$ und $A_{36}=0$.

Über die elastische Körpersymmetrie.

Auf dem Gebiete der elastischen Erscheinungen kommt, im allgemeinen genommen, das Vorhandensein der Elemente der kristallographischen Körpersymmetrie durch eine Abnahme der Konstantenzahl in den Ausdrücken des linearen Hookeschen Gesetzes zum Vorschein.

Dem selbigen Wesen dieser Erscheinungen nach müssen wir behaupten, daß das Zentrum der Symmetrie c stets vorhanden ist. Außerdem können als selbständige Symmetrieelemente die Symmetrieachsen der 2., 4. und 3. Ordnungen angenommen werden. Bei der eingehenden Betrachtung aber wollen wir die Symmetrieachsen der 2., 4., 3., 6. Ordnungen, die monotrope Achse der Kreissymmetrie und die isotrope Symmetrie, also

$$L_2,\ L_4,\ L_3,\ L_6,\ l,\ \text{Isotropie}$$

berücksichtigen, worin wir die monotrope Achse der unendlich hohen Ordnung L_∞ durch Littera »l« bezeichnet haben. Außerdem wollen wir bemerken, daß L_6 der Kombination der gleichartig gerichteten Achsen L_2 und L_3 gleichwertig ist. Ferner wird es sich zeigen, daß die Achse L_6 der l gleichwertig ist. Als Resultat bleiben, dem Wesen nach, nur vier selbständige Elemente übrig.

Die Symmetrieebenen werden, angesichts des Bestehens eines Symmetriezentrums, als Kombinationen von cL bestimmt.

Seit der Zeit von Minnigerode (1884) ist die Frage der Klassifikation der elastischen Symmetrie im allgemeinen klar gelegt, wobei neun Elastizitätsklassen festgestellt sind.

Die Untersuchungsmethoden der Elementenwerte der elastischen Symmetrien. Partielle Anwendung der vorgeschlagenen Methode.

In der Regel erhält man bei der Untersuchung der Symmetrie der elastischen Konstanten alle erforderlichen Schlüsse folgendermaßen: Man läßt das rechtwinklige Koordinatensystem $OXYZ$ mit diesen oder jenen Elementen der gegebenen Symmetrie zusammenfallen und ordnet das andere System $OX'Y'Z'$ symmetrisch dem ersten an; ferner betrachtet man in diesen Koordinaten zwei symmetrische Gesamtheiten von Komponenten der Vektoren von demselben Charakter z. B. der Deformationen

$$\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots \omega_{xy} \quad \text{und} \quad \varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \ldots \omega'_{xy}.$$

Alsdann werden sich die Symmetriebedingungen dadurch äußern, daß die entsprechenden Gesamtheiten der Spannungsvektoren

$$\sigma_x, \sigma_y, \ldots \vartheta_{xy} \quad \text{und} \quad \sigma'_x, \sigma'_y, \ldots \vartheta'_{xy}$$

gleichfalls symmetrisch sein werden.

Dieses Verfahren schließt die Elastizitätskomponenten ganz unnötigerweise in die Untersuchung ein, es verlangt ein strenges System ihrer vektorialen Darstellung und wird durch die Frage über die Bestimmung der Vorzeichen der Größen der Spannungen und Schubdeformationen kompliziert. Die Ergebnisse unserer Untersuchung ermöglichen es, eine andere Methode für die Berechnung der Werte der Elementensymmetrie vorzuschlagen. Unsere Methode besteht nämlich in der Feststellung der Gleichheit (der Invariabilität) der entsprechenden Elastizitätskomponenten in den symmetrisch angeordneten Koordinatensystemen $OXYZ$ und $OX'Y'Z'$, wobei wir die Formeln der Konstantentransformation benutzen und die Elastizitätskomponenten aus der Betrachtung gänzlich ausschließen. In der Tat muß die innere Körpersymmetrie gerade in dem bestehen, daß das Elastizitätsgesetz in den

miteinander symmetrischen Koordinaten ein und dasselbe sein muß und folglich durch gleiche Konstanten ausgedrückt werden soll.

Bei der praktischen Anwendung der Methode setzen wir die Konstanten A_{hk} des Systems $OXYZ$ den Konstanten A'_{hk} des Systems $OX'Y'Z'$ gleich, und zwar bedienen wir uns dabei der Transformationsformeln und drücken A' als Funktion von A aus.

Auf diese Weise erhalten wir eine Reihe von Gleichungen, welche nur die Konstanten A enthalten, durch die der Wert des gegebenen Symmetrieelementes für die elastischen Eigenschaften klar gelegt wird. Diese Gleichungen sind notwendige und hinreichende Bedingungen der gegebenen Symmetrie.

Im einzelnen könnte man vorschlagen, je nach den Verhältnissen des betreffenden Falles, sowohl die allgemeinen Formeln (4) als auch die Formeln (7) und (8) und schließlich die differentialen (11) zu benutzen.

1. Der Wert der Achse $L_2(OX)$ kann mittels der Formeln der orthogonalen Transformation (7) bestimmt werden, indem man die Konstanten A' z. B. unter der Bedingung der Kosinustabelle

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}$$

findet.

Wir haben eine Reihe von Gleichungen:

$$A_{11} = A'_{11} = A_{11}, \ldots . \; A_{15} = A'_{15} = -A_{15}, \ldots . \text{ usw.},$$

welche auf folgende acht Beziehungen zurückgeführt werden:

$$A_{15} = A_{16} = A_{25} = A_{26} = A_{35} = A_{36} = A_{45} = A_{46} = 0.$$

2. Der Wert der Achse $L_4(OX)$ ist auch mittels der Formel (7) leicht bestimmbar durch die Substitution

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix}$$

3. Der Fall $L_3(OX)$ wird mittels der Formel (8) untersucht, wobei die Symmetrietransformation, welche die Achse der 3. Ordnung charakterisiert, durch die Substitution

$$\chi' = \tfrac{2}{3}\pi$$

und

$$\chi'' = \tfrac{4}{3}\pi.$$

gegeben wird.

Es zeigt sich, daß es, der Einfachheit der Berechnung halber, gegebenen Falles vorteilhafter ist, die Frage auf das Zusammensetzen von Gleichungen der Form

$$\frac{8}{\sqrt{3}}(A' - A'') = 0$$

zurückzuführen und nicht auf die Gleichungen $A = A'$, wie wir das früher praktiziert haben. Die Konstanten A' und A'' der angegebenen Gleichung soll man durch A ausdrücken, was auch durch Substitution der Werte χ' und χ'' in die Ausdrücke (8) erzielt wird.

4. Der Fall $L_6(OX)$ wird auf eine Vergleichung zwischen $L_2(OX)$ und $L_3(OX)$ und folglich auch zwischen den für dieselben erhaltenen Gleichungen zurückgeführt.

Was die monotrope Achse $l(OX)$ betrifft, so wird ihr Wert am einfachsten bestimmt, indem man alle partiellen Ableitungen $\frac{\partial A}{\partial c_2}$ der differentialen Ausdrücke (11) gleich Null setzt, da wirklich nach dem Sinne des Begriffs der monotropen Achse bei der Drehung der Koordinaten um dieselbe die Elastizitätskonstanten sich nicht verändern dürfen. Die durch dieses, seinem Wesen nach individuell konzeptionierte Verfahren erhaltenen Gesamtheiten der Konstanten für die Fälle L_6 und l sind vollkommen identisch. Auf diese Weise überzeugen wir uns, daß hinsichtlich der Elastizitätserscheinungen die Achsen L_6 und l vollkommen gleichwertig sind.

Die Achse L_6 ist, wie bekannt, eine echte kristallographische Achse, welche die Bedingungen der Theorie der kristallographischen Gitter befriedigt, die Achse l befriedigt die erwähnte Theorie nicht und könnte genetisch als eine künstliche Anisotropie dargestellt werden, welche z. B. durch die normale Spannung hervorgerufen wird, die die Elastizitätsgrenze in Richtung einer der Koordinaten übersteigt; sie entspricht dem physikalischen Begriff des einfachen Feldes.

Die Monotropie der Symmetrieachse der 6. Ordnung wurde in den Versuchen von Voigt an dem Mineral Beryll des hexagonalen Systems und ähnlichen experimentell bestätigt. Eine andere, umgekehrte Beobachtungsbegründung der Gleichwertigkeit der erwähnten Achsen könnten wir in der Tatsache des geologischen Zerfalls der erstarrten Lava in sechsflächige Säulenabsonderungen ersehen. Infolge von übermäßigen Spannungen, welche in der von der Oberfläche aus erstarrten isotropen Lava entstanden sind, müssen wir das Vorhandensein der monotropen Achse l erwarten. Zur selben Zeit wissen wir, daß hinsichtlich der elastischen Eigenschaften und folglich auch der Frage über den Lavazerfall die Achsen l und L_6 gegenseitig umtauschbar sind. Auf diese Weise könnten wir

prinzipiell als Resultat des Zerfalls symmetrische sowohl l entsprechende als auch L_6 entsprechende Figuren, d. h. Zylinder und sechsflächige Prismen erwarten, jedoch befriedigen die Zylinder weder die Bedingung eines gleichen Zerfalls, noch die der minimalen Oberfläche der zerteilenden Spalten. Deshalb ist es begreiflich, daß die Natur meistenteils das sechsflächige Prisma wählt, als die am meisten wahrscheinliche Absonderungsform. Die monotrope Achse hat also, gegebenen Falles, zu dem sechsflächigen Zerfall geführt.

5. Bei isotroper Körpersymmetrie müssen die Elastizitätskonstanten von der Lage der rechtwinkligen Koordinaten nicht abhängig sein. Die Folgerungen der bei dieser Bedingung erhaltenen Beziehungen zwischen den Elastizitätskonstanten können am einfachsten auf Grund der differentialen Formeln (11) gezogen werden. Wir wissen, daß in diesem Falle alle Differentiale der Elastizitätskonstanten gleich Null sein müssen und folglich auch alle partiellen Ableitungen $\frac{\partial A}{\partial c_2}$, $\frac{\partial A}{\partial a_3}$ und $\frac{\partial A}{\partial b_1}$ in den Ausdrücken (11) Null gleich sein müssen. Wenn man diese gleich Null setzt, so erhält man folgende, für den isotropen Körper stets bestehenden 19 Beziehungen:

$$A_{33} = A_{22} = A_{11} \quad A_{23} = A_{13} = A_{12} \quad A_{66} = A_{55} = A_{44} \quad A_{44} = A_{11} - A_{12}$$
$$A_{14} = A_{15} = A_{16} = A_{24} = A_{25} = A_{26} = A_{34} = A_{35} = A_{36} =$$
$$A_{45} = A_{46} = A_{56} = 0.$$

Auf diese Weise wird es klar, daß der isotrope Körper im ganzen $(21 - 19) = 2$ selbständige Elastizitätskonstanten besitzt. Wir wollen die außerordentliche Einfachheit und Gedrängtheit der angeführten Deduktion der Eigenschaften der Elastizitätskonstanten für den isotropen Körper betonen, was man wohl kaum weder von der klassischen Ableitung von Appell noch von den in den neusten Werken von Schaefer[1]) und Planck[2]) angeführten Schlußfolgerungen sagen könnte.

Zusammenstellung der Elastizitätskonstantensysteme des linearen Gesetzes hinsichtlich der Bedeutung verschiedener Symmetrien. Der Satz über die Kombination der Elastizitätssymmetrien.

Die Gesamtheiten der Elastizitätskonstanten des linearen Gesetzes, welche sich für verschiedene Symmetriebedingungen ergeben, stellen wir in folgenden symbolischen Tabellen dar. Der Kürze der Ausschreibung halber sind in derselben anstatt der Konstanten selbst nur deren Indexe aufgestellt,

1) Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, I (1914).
2) Planck, Einführung in die Mechanik deformierbarer Körper (1919).

und die Stellen der konjugierten Konstanten bleiben unbesetzt; die Stellen der nullgleichen Konstanten sind schräg durchkreuzt und bei Gleichheit zweier Konstanten sind die Indexe mit kleineren Zahlen eingeschrieben.

(12)

c					
11	12	13	14	15	16
	22	23	24	25	26
		33	34	35	36
			44	45	46
				55	56
					66

$L_2(OX)$					
11	12	13	14	×	×
	22	23	24	×	×
		33	34	×	×
			44	×	×
				55	56
					66

$L_2(OY)$					
11	12	13	×	15	×
	22	23	×	25	×
		33	×	35	×
			44	×	46
				55	×
					66

$L_2(OZ)$					
11	12	13	×	×	16
	22	23	×	×	26
		33	×	×	36
			44	45	×
				55	×
					66

$L_4(OX)$ (24)+(34)=0					
11	12	12	×	×	×
	22	23	24	×	×
		22	34	×	×
			44	×	×
				55	×
					55

$L_3(OX)$ [1]					
11	12	12	×	×	×
	22	23	×	25	26
		22	×	35	36
			44	45	46
				55	×
					55

$L_6(OX)$ $L_6 = l$ (44)=(22)−(23)					
11	12	12	×	×	×
	22	23	×	×	×
		22	×	×	×
			44	×	×
				55	×
					55

$L_6(OY)$ $L_6 = l$ (55)=(11)−(13)					
11	12	13	×	×	×
	22	12	×	×	×
		11	×	×	×
			44	×	×
				55	×
					44

$L_6(OZ)$ $L_6 = l$ (66)=(11)−(12)					
11	12	13	×	×	×
	11	13	×	×	×
		33	×	×	×
			44	×	×
				44	×
					66

Isotropie (44)=(11)−(12)					
11	12	12	×	×	×
	11	12	×	×	×
		11	×	×	×
			44	×	×
				44	×
					44

1) $(44) = (22) - (23)$, $(25) + (35) = 0$, $(36) + (26) = 0$, $2(25) - \sqrt{2}(46) = 0$ $2(36) - \sqrt{2}(45) = 0$.

Wir sehen, daß in den angeführten Tabellen keine Fälle vorkommen, wo die charakteristischen Konstanten Null wären.

Wir wollen zum Schluß auf die Regel der Kombination der Symmetrien, welche wir als Satz über die Kombination der Elastizitätssymmetrien bezeichnen, hinweisen. Offenbar müssen bei der Kombination alle Beziehungsgleichungen zwischen den Konstanten einander gegenüber gestellt werden. Bei unserer Ausschreibung des Elastizitätsgesetzes in der Form von Tabellen (12) wird diese Operation durch Aufeinanderlegung von entsprechenden Tabellen leicht erreicht, wobei:

1. durch die ausgestrichenen Stellen irgendeiner Tabelle die Konstanten derselben Stellen aller anderen Tabellen annulliert werden,
2. von allen Konstanten, die auf eine und dieselbe Stelle kommen, nur diejenige gelassen wird, deren Indexziffern kleiner sind, und
3. die überflüssigen, ergänzenden Gleichungen annulliert werden.

Wir sehen also, daß die Regel der Symmetriekombination sehr einfach ist, es ist aber unmöglich eine ebenso einfache Regel für die umgekehrte Operation — die Symmetriezerlegung zu geben.

Das Theorem der Dualität der symmetrischen Gesamtheiten der Elastizitätsmoduln und der Deformationskoeffizienten.

Die Identität der Formeln (4) und (5), auf welchen eigentlich die ganze Analyse der Elastizitätssymmetrien begründet ist, erlaubt uns das folgende Theorem der Dualität der symmetrischen Gesamtheiten aufzustellen: *Für jede beliebige Körpersymmetrie sind die Gesamtheiten der Elastizitätsmoduln und der Deformationskoeffizienten und auch alle ergänzenden Symmetriegleichungen ihrer Form nach vollkommen identisch.*

Über die Summen und Differenzen der Konstanten, welche eine Analogie mit den Elastizitätskomponenten aufweisen. Die tensorialen Eigenschaften derselben. Feststellung der »komponoiden« Hauptkoordinatensysteme. Graphische Darstellungen.

Wir wollen die folgenden linearen Konstantenfunktionen in unsere Betrachtung einführen:

$A_{11} + A_{12} + A_{13} = \underset{+}{S_x}$ — erstes normales summarisches Komponoid

$A_{21} + A_{22} + A_{23} = \underset{+}{S_y}$ — zweites » » »

$A_{31} + A_{32} + A_{33} = \underset{+}{S_z}$ — drittes » » »

$A_{41} + A_{42} + A_{43} = \underset{+}{T_{yz}}$ — erstes tangentiales » »

$A_{51} + A_{52} + A_{53} = \underset{+}{T_{zx}}$ — zweites » » »

$A_{61} + A_{62} + A_{63} = \underset{+}{T_{xy}}$ — drittes » » »

und

$A_{44} - 2A_{23} = \underset{-}{S_x}$ — erstes normales differentiales Komponoid

$A_{55} - 2A_{13} = \underset{-}{S_y}$ — zweites » » »

$A_{66} - 2A_{12} = \underset{-}{S_z}$ — drittes » » »

$2A_{41} - \sqrt{2}A_{56} = \underset{-}{T_{yz}}$ — erstes tangentiales » »

$2A_{52} - \sqrt{2}A_{46} = \underset{-}{T_{zx}}$ — zweites » » »

$2A_{63} - \sqrt{2}A_{45} = \underset{-}{T_{xy}}$ — drittes » » »

und auch die analogen Funktionen, welche aus den Koeffizienten a der Deformationen zusammengestellt sind.

Aus den Formeln (4) entspringen die folgenden Formeln für die Komponoide des transformierten Koordinatensystems:

$$\left.\begin{array}{l} S'_x = a_1{}^2 S_x + b_1{}^2 S_y + c_1{}^2 S_z + \sqrt{2}\, b_1 c_1 T_{yz} + \sqrt{2}\, a_1 c_1 T_{zx} + \sqrt{2}\, a_1 b_1 T_{xy} \\ S'_y = a_2{}^2 S_x + b_2{}^2 S_y + c_2{}^2 S_z + \sqrt{2}\, b_2 c_2 T_{yz} + \sqrt{2}\, a_2 c_2 T_{zx} + \sqrt{2}\, a_2 b_2 T_{xy} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ T'_{xy} = \sqrt{2}\, a_1 a_2 S_x + \sqrt{2}\, b_1 b_2 S_y + \sqrt{2}\, c_1 c_2 S_z + (b_1 c_2 + c_1 b_2) T_{yz} \\ \qquad + (a_1 c_2 + c_1 a_2) T_{zx} + (a_1 b_2 + b_1 a_2) T_{xy} \end{array}\right\} \quad (13)$$

Diese Formeln sind mit den entsprechenden Formeln der Elastizitätskomponenten vollkommen identisch; demzufolge haben wir auch unsere Funktionen Elastizitätskomponoide benannt. Wir sehen, daß die Komponoide alle Eigenschaften der Tensorkomponenten besitzen. Sämtliche allgemeinen Schlußfolgerungen über die tensoriale Spannungs- und Deformationstheorie, welche für die Komponenten gezogen worden sind, müssen auch für unsere Komponoide gültig sein, und es sind somit analoge graphische Darstellungen möglich.

Die Größen S und T werden niemals unendlich. Die Größen S erhalten die Maxima- oder Minimawerte[1] S_1, S_2, S_3, während notwendig und hinreichend die denselben entsprechenden Größen T gleich Null sind.

$$T_1 = T_2 = T_3 = 0 \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

Verabreden wir, S_x, S_y, S_z durch nach den Koordinaten OX, OY, OZ gerichtete Vektoren darzustellen, so erscheint es bequem, die Vektorrichtungen S_1, S_2, S_3 als anfängliche und Hauptkoordinatenachsen anzunehmen.

Es ist leicht sich zu überzeugen, daß man im allgemeinen genommen 96 komponoide Hauptkoordinatensysteme, welche sich aus den Elastizitätsmoduln ergeben, und entsprechend auch 96 Systeme, welche sich aus den Deformationskoeffizienten ergeben, zusammensetzen kann. Diese Hauptkoordinatensysteme erscheint es vorteilhaft als Ausgangssysteme zu wählen. Auf diese Weise wird in die Lehre der Begriff über »komponoide« Hauptkoordinatensysteme eingeführt.

Wir wollen bemerken, daß die komponoiden Hauptsysteme, welche auf summarischen Komponoiden begründet sind, physikalisch von dem Standpunkt der Theorie des allseitigen Druckes und der kubischen rechtwinkligen Deformation eines materiellen Parallelepipedon aus charakterisiert werden können.

Die Hauptbedingungen, welche durch die drei Gleichungen (14) dargestellt sind, reduzieren die Zahl der selbständigen Elastizitätskonstanten auf drei.

---

[1]) Allgemeiner: Extrema.

Sind in irgendeinem rechtwinkligen Koordinatensystem die Bedingungen

$$S_x = S_y = S_z \quad \text{und} \quad T_{yz} = T_{zx} = T_{xy} = 0$$

erfüllt, so werden diese Bedingungen auch für alle übrigen rechtwinkligen Koordinatensysteme gelten.

Diese einzelne Folgerung der Theorie ist für die Kristalle des kubischen Systems und offenbar auch für den isotropen Körper anwendbar.

In der graphischen Darstellung der Größen S und T nehmen wir folgende Vektoren an (Länge, welche den zahlenmäßigen Werten der angenommenen Größen entspricht):

S_x — Vektor gerichtet nach der Achse OX
S_y — » » » » » OY
S_z — » » » » » OZ

T_{yz} — Vektor gerichtet unter dem Winkel $\frac{\pi}{4}$ zu den Achsen OY u. OZ
T_{zx} — » » » » » » » » » OZ » OX
T_{xy} — » » » » » » » » » OX » OY.

Ferner führen wir folgende Vektoren ein, welche nach den positiven Achsen OX', OX, OY, OZ gerichtet sind, wo das System $OXYZ$ das anfängliche ist:

$$\varrho' = \frac{1}{\sqrt{|S'|}} \qquad \varrho_1 = \frac{1}{\sqrt{|S_1|}} \qquad \varrho_2 = \frac{1}{\sqrt{|S_2|}} \qquad \varrho_3 = \frac{1}{\sqrt{|S_3|}}.$$

Die Projektionen ϱ' auf die Achsen OX, OY, OZ seien aber dementsprechend x, y, z.

Wie bekannt bestehen folgende Beziehungen:

a) Wenn S_1, S_2, S_3 gleichzeitig alle positiv oder negativ sind, gilt:

$$\frac{x^2}{\varrho_1^2} + \frac{y^2}{\varrho_2^2} + \frac{z^2}{\varrho_3^2} = 1,$$

woraus es ersichtlich ist, daß in diesem Falle der Vektor ϱ' die Fläche eines Dreiachsenellipsoides mit den Halbachsen ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 beschreibt.

b) Wenn S_1, S_2, S_3 den Vorzeichen nach ungleich sind, erhalten wir z. B.

$$-\frac{x^2}{\varrho_1^2} + \frac{y^2}{\varrho_2^2} + \frac{z^2}{\varrho_3^2} = \pm 1, \text{ u. a.}$$

was den Flächen der Hyperboloide entspricht.

Aus der Geometrie wissen wir, unter welchen Bedingungen diese Flächen in Umdrehungsflächen transformiert werden.

Außerdem sind als Sonder- oder Grenzfälle Kugel- und Zylinderflächen und zwei Ebenen möglich. Das Auftreten einiger von diesen Sonderfällen führt uns zum Konstatieren dieser oder jener Elemente der inneren Körpersymmetrie und kann für dieselben als analytisches Kennzeichen

dienen. Alle diese Flächen werden wir die »leitenden« Flächen der Elastizitätskomponoide nennen.

Ferner wollen wir die graphische Darstellung der Komponoiden durch die Einführung der Funktionen U_ξ, U_η, U_ζ ergänzen, welche wir totale Elastizitätskomponoide nennen werden.

$$U_\xi = \sqrt{S_x^2 + \frac{T_{xy}^2 + T_{zx}^2}{2}} \qquad U_\eta = \sqrt{S_y^2 + \frac{T_{xy}^2 + T_{yz}^2}{2}}$$

$$U_\zeta = \sqrt{S_z^2 + \frac{T_{zx}^2 + T_{yz}^2}{2}}$$

In der vektoralen Darstellung bezeichnen wir:

U_ξ — Vektor der geometrischen Summe $\overline{S}_x + (\overline{T_{xy}})_y + (\overline{T_{zx}})_z$,

U_η — » » » » $\overline{S}_y + (\overline{T_{yz}})_z + (\overline{T_{xy}})_x$,

U_ζ — » » » » $\overline{S}_z + (\overline{T_{zx}})_x + (\overline{T_{yz}})_y$,

wo

$(T_{xy})_y$-Projektion des Vektors T_{xy} auf Achse OY

$(T_{zx})_z$ » » » T_{zx} » » OZ

ist, wobei tatsächlich angesichts des angenommenen Winkels $\frac{\pi}{4}$,

$$U_\xi = \sqrt{S_x + (T_{xy})_y^2 + (T_{zx})_z^2}$$

usw.

Wir bezeichnen ferner die Werte U für irgendein Hauptsystem mit

U_1, U_2, U_3, wobei $U_1 = |S_1|$, $U_2 = |S_2|$ und $U_3 = |S_3|$,

und die Projektionen von U' (auf das Koordinatensystem $OX'\,Y'\,Z'$ bezogen) auf die Achsen des anfänglichen Hauptsystems mit ξ, η, ζ. Alsdann kann bewiesen werden, daß die Beziehung

$$\frac{\xi^2}{U_1{}^2} + \frac{\eta^2}{U_2{}^2} + \frac{\zeta^2}{U_3{}^2} = 1$$

besteht, woraus folgt, daß der Vektor U' die Fläche eines Dreiachsenellipsoids mit den totalen Hauptkomponoiden als Halbachsen beschreibt. Dieses Ellipsoid nennen wir das Ellipsoid der totalen Elastizitätskomponoide. Es ist dem bekannten Ellipsoid der totalen Komponenten Lamés vollkommen analog.

Das Ellipsoid der totalen Komponoide, sowie auch die leitenden Komponoidenflächen können in ihren Sonderfällen als analytisches Kennzeichen der Elastizitätssymmetrien dienen. Die in einer graphischen Form gefundenen Gesetzmäßigkeiten führen zweifellos einige Einschränkungen der möglichen Konstantenwerte ein, und indem sie die Frage

auf die Flächen der 2. Ordnung, welche gut studiert sind, zurückführen, erläutern sie in hohem Grade die quantitativen Beziehungen.

Die verallgemeinerten Komponoide.

Aus den Formeln (13), mittels welchen die tensorialen Eigenschaften der Komponoide festgestellt werden, kann man leicht den Schluß ziehen, daß auch die linearen Funktionen

$$M(A_{11} + A_{12} + A_{13}) + N(A_{44} - 2A_{23}),$$
$$M(A_{21} + A_{22} + A_{23}) + N(A_{55} - 2A_{13}) \text{ usw.}$$

dieselben Eigenschaften besitzen müssen, wo M und N positive oder negative Zahlen sind.

Diese linearen Funktionen werden wir verallgemeinerte Komponoide nennen.

Die Feststellung des »dritten« anfänglichen pseudokomponoiden Koordinatensystems.

Es erscheint stets möglich die komponoiden Hauptbedingungen (14) zu befriedigen; doch ist es nicht immer zweckmäßig, dieselben aufzusuchen; es ist z. B. leicht, sich zu überzeugen, daß für einige Fälle des hochsymmetrischen Körpers die eingeführten komponoiden Hauptbedingungen nichts bestimmen, da sie a priori befriedigt sind.

Als allgemeiner erscheinen die Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} A_{42} - A_{43} = 0 \\ A_{53} - A_{51} = 0 \\ A_{61} - A_{62} = 0 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

welche wir als pseudokomponoide Bedingungen des »dritten« anfänglichen Koordinatsystems bezeichnen wollen.

Aus den Ausdrücken der totalen Differentiale (11) ergibt sich, daß

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} d[(A_{11} + A_{12} + A_{13}) + (A_{21} + A_{22} + A_{23}) + (A_{31} + A_{32} + A_{33}) + A_{44}$$
$$+ A_{55} + A_{66}] = -(A_{42} - A_{43})dc_2 - (A_{53} - A_{51})da_3 - (A_{61} - A_{62})db_1.$$

Ist also die Bedingung (15) erfüllt, so hat die Summe

$$A_{11} + A_{12} + \cdots + A_{55} + A_{66}$$

ihr Maximum oder ihr Minimum.

Diese Summe besteht nur aus charakteristischen Konstanten; wir werden sie mit Littera P bezeichnen und Majorpseudokomponoid nennen.

Die Differenzen (15) wollen wir dementsprechend mit Littera Q_{yz}, Q_{zx}, Q_{xy} bezeichnen und Minorpseudokomponoide benennen. Wir wollen die einfachen Formeln der orthogonalen Transformation der Elastizitätspseudokomponoiden vermerken:

$$P' = P$$

$$Q'_{yz} = a_1 Q_{yz} + b_1 Q_{zx} + c_1 Q_{xy}; \quad Q'_{zx} = a_2 Q_{yz} + b_2 Q_{zx} + c_2 Q_{xy};$$
$$Q'_{xy} = a_3 Q_{yz} + b_3 Q_{zx} + c_3 Q_{xy}.$$

Die Hauptkoordinatensysteme bei willkürlich gegebener Richtung einer Achse.

Wir wollen annehmen, daß die Koordinatenachse in ihrer Richtung fixiert ist und folglich die Koordinatentransformation in einer Drehung der Achsen OY und OZ um sie besteht. Stellen wir uns das Problem der Auswahl von Hauptkoordinatsystemen in diesem Falle auf. Die gesuchte Transformation wollen wir durch die Größe des Winkels $\measuredangle(OY^0, OY)$ bestimmen, welchen wir der Kürze halber mit Littera χ^0 bezeichnen, mit Anwendung einer Numeration in der Form von unteren Indexen bei derselben. Die Konstanten des gesuchten Systems wollen wir mit Littera A^0_{hk} bezeichnen.

Es ist begreiflich, daß, indem wir gegebenen Falles die anfängliche Lage einer Bedingung unterordnen, die durch eine Gleichung zwischen den Konstanten gegeben wird, wir die Zahl der selbständigen Konstanten im allgemeinen auf eine reduzieren. Dementsprechend ergibt sich, daß bei fixierter Richtung der Achse OX die komponoiden Hauptbedingungen auf

$$A^0_{41} + A^0_{42} + A^0_{43} = 0 \quad \text{oder} \quad 2A^0_{41} - \sqrt{2}A^0_{56} = 0$$

und die pseudokomponoiden auf

$$A^0_{42} - A^0_{43} = 0$$

sich zurückführen lassen.

Benutzen wir die Formeln (8), so finden wir den gesuchten Drehungswinkel aus den Gleichungen der Form:

$$0 = A^0_{41} + A^0_{42} + A^0_{43} = \cos 2\chi^0_1 (A_{41} + A_{42} + A_{43})$$
$$\div \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\chi^0_1 (A_{22} + A_{12} - A_{33} - A_{13}) \quad \text{usw.}$$

Im Resultat kommen wir zu den Formeln

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2\chi^0_1 &= \frac{A_{41} + A_{42} + A_{43}}{(A_{21} + A_{22} + A_{23}) - (A_{31} + A_{32} + A_{33})} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2\chi^0_2 &= \frac{2A_{41} - \sqrt{2}A_{56}}{(A_{55} - 2A_{13}) - (A_{66} - 2A_{12})} \end{aligned}\right\} . \quad (16)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{tg} 4\chi_3^0 = \frac{A_{12} - A_{43}}{(A_{22} - A_{23} - A_{44}) + (A_{33} - A_{23} - A_{44})} \quad . \quad (17)$$

Die Winkel χ^0, welche durch Tangenten definiert werden, müssen unbedingt reell sein, wodurch auch im einzelnen die Möglichkeit der Aufstellung der erwähnten Hauptbedingungen bestätigt wird.

Es ist leicht sich zu überzeugen, daß χ^0 aus den Formeln (16) vierdeutig und aus den Formeln (17) achtdeutig bestimmt wird, wobei im ersten Falle die Werte der Winkel χ^0 sich voneinander um $\frac{\pi}{2}$ und im zweiten um $\frac{\pi}{4}$ unterscheiden.

Wir weisen ferner darauf hin, daß bei fixierter Achse OX die von uns gewählten Hauptbedingungen bei weitem nicht als die einzigen erscheinen; es können noch viele andere vorgeschlagen werden, deren Transformationswinkel unter den Funktionen $\operatorname{tg} \chi^0$, $\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2\chi^0$ oder $\frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{tg} 4\chi^0$ sich bestimmen lassen.

Alle diese Hauptbedingungen, ohne Ausnahme von (16) und (17), haben ihre Ergänzungen auch in der Form der Hauptbedingungen, welche mit den ersten Beziehungen

$$\operatorname{tg} \chi^0 \operatorname{tg} \chi'^0 = -1, \quad \operatorname{tg} 2\chi^0 \operatorname{tg} 2\chi'^0 = -1 \text{ oder } \operatorname{tg} 4\chi^0 \operatorname{tg} 4\chi'^0 = -1$$

verbunden sind.

Die dabei erhaltenen Paare der anfänglichen Koordinaten werden wir gegenseitig-supplementäre nennen.

Zuletzt wollen wir noch die folgende interessante Eigenheit der sämtlichen deduzierten Werte $\operatorname{tg} \chi^0$, $\operatorname{tg} 2\chi^0$ und $\operatorname{tg} 4\chi^0$ der Formeln (16) und (17) u. a. vermerken: alle diese Werte lassen eine Darstellung in Differentialen zu. In der Tat, wenn wir sie den Formeln (11), bei entsprechend Null gleichgesetzten da_3 und db_1, gegenüber stellen, so erhalten wir

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2\chi^0 = \frac{d_c(A_{31} + A_{32} + A_{33})}{d_c(A_{41} + A_{42} + A_{43})}$$

usw.

Die Auswahl der Hauptkoordinatensysteme bei symmetrischer Achse OX.

Besteht eine symmetrische Achse $L(OX)$, so werden einige von den angegebenen Hauptbedingungen schon infolge der Symmetrie selbst erfüllt. Infolgedessen kann man die Anwendung der folgenden Hauptbedingungen vorschlagen:

1. $L_2(OX)$

$$A^0_{41} + A^0_{42} + A^0_{43} = 0, \quad 2A^0_{41} - \sqrt{2}A^0_{56} = 0, \quad A^0_{42} - A^0_{43} = 0,$$

d. h. beide komponoiden und pseudokomponoiden Bedingungen.

2. $L_4(OX)$

$$A_{42} - A_{43} = 0,$$

wobei diese pseudokomponoide Bedingung gegebenen Falles zu der Bedingung $A_{42} = A_{43} = 0$ gebracht wird.

3. $L_3(OX)$

$$A_{52} = A_{53} = A_{46} = 0 \quad \text{oder} \quad A_{62} = A_{63} = A_{45} = 0.$$

Das Suchen der Hauptbedingungen für $L_6(OX)$ hat keinen Sinn, da, wie wir wissen, $L_6 = l$.

Hauptlage der Symmetrieachsen.

Zwischen der Lage der Hauptkomponoide und Pseudokomponoide der Koordinaten und Symmetrieachsen der Körperelastizität besteht ein innigster Zusammenhang; tatsächlich ergibt sich sehr oft deren Zusammentreffen; so kann man z. B. aus der Zusammenstellung (12) ersehen, daß bei

$OX(L_2)$ zwei komponoide Bedingungen und bei

$OX(L_4)$, $OX(L_3)$, $OX(L_6)$ drei komponoide Bedingungen erfüllt sind.

Es besteht im allgemeinen der Satz: Wenn der Körper irgendeine Symmetrieachse besitzt, so besteht immer ein komponoides Hauptkoordinatensystem, mit einer dessen Achsen die betreffende Symmetrieachse zusammenfällt.

Der umgekehrte Satz, der in dem Sinne eines Fehlens von komponoiden Koordinatsystemen ohne Zusammenfallen mit der gegebenen Symmetrieachse formuliert wird, ist nicht immer richtig. Er bewährt sich für folgende Achsen:

L_2 — des monoklinen und rhombischen Kristallsystems

L_4 — des tetragonalen, L_3 und L_6 des hexagonalen Systems.

Die Sonderfälle der komponoiden leitenden Flächen und des Ellipsoids der totalen Komponoide für symmetrische Körper.

In der vorhergehenden Darlegung haben wir das Bestehen von komponoiden leitenden Flächen der 2. Ordnung und des Ellipsoids der totalen Komponoide bewiesen. Es ist von Interesse zu betrachten, zu welchen Sonderfällen dieser Flächen das Vorhandensein von diesen oder jenen Symmetrieelementen führen kann.

Die Analyse der Ergebnisse der Zusammenstellung (12) und der Hauptkomponoidenbedingungen bei der Wendung um die eine von den Koordinatenachsen läßt uns folgende Schlüsse ziehen.

1. Symmetrieachse L_2 führt im allgemeinen zu keinen partiellen Darstellungen von Komponoiden leitender Flächen und des Ellipsoids der totalen Komponoide.
2. Die Symmetrieachsen L_4, L_3 und L_6 führen zu den leitenden Umdrehungsflächen und dem Ellipsoid der Umdrehung der totalen Komponoide.
3. Für das kubische Kristallsystem und den isotropen Körper verwandelt sich das Ellipsoid der totalen Komponoide in eine Kugel.

Ferner könnte man eine Vergleichungsanalyse der Konstantensysteme A und a aufstellen. In diesem Falle würde auch die Achse L_2 ihre partikulären graphischen Kennzeichen besitzen.

Die Ausschreibung der Zahlen sämtlicher Elastizitätskonstanten für verschiedenartige Körpersymmetrien. Die Konstanten-Parameter und die »verschiedenen« Konstanten. Die Inbetrachtnehmung der Anwendung der Hauptbedingungen.

Die Fragen über die Berechnung der Zahl der Konstanten, welche der Ausdruck des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes für verschiedene Symmetriefälle enthält, sind in einer großen Anzahl von wissenschaftlichen Werken betrachtet worden.

Wir wollen versuchen diese Berechnung ausführlicher darzustellen.

Es sind im ganzen sechs Rechnungen für die folgenden drei Fälle unterschieden:

1. Vollständige Konstantenzählung bei fehlender Orientierung der Koordinaten gegenüber Symmetrieelementen mit Zerteilung in:
   a) Zählung der »verschiedenen« Konstanten, d. h. der einander der Größe nach ungleichen.
   b) Zählung der Konstanten-Parameter oder überhaupt der Parameter, d. h. derjenigen unabhängigen Größen, durch welche das Elastizitätsgesetz für die gegebene Koordinatenstellung sich vollkommen bestimmen läßt.
2. Zählung der Konstanten bei L_n (OX, OY oder OZ) mit analoger Unterteilung in Rechnungen der verschiedenen und der Parameter.
3. Zählung der Konstanten bei Hauptkoordinaten mit analoger Unterteilung.

Alle diese Zählungen stellen wir folgenderweise zusammen:

	Allgemeine Zahl der Konstanten		Konstantenzahl bei $L_n(OX, OY$ oder $OZ)$		Konstantenzahl der Hauptkoordinaten bei $L_n(OX, OY$ oder $OZ)$	
	Verschied. Konstanten	Konstant.-Parameter	Verschied. Konstanten	Konstant.-Parameter	Verschiedene Konstanten	Konstanten-Parameter
Symmetrieachs. nicht vorhanden	21	21	21	21	21, 20, 18	20, 18
L_2	21	15	13	13	13, 12	12
L_4	21	9	8	7	6	6
L_3	21	9	12	7	9	6
L_6	21	7	6	5	6	5
Isotropie	3	2	3	2	3	2

Es ist offenbar, daß für jeden partiellen Fall der Zusammenstellung die folgende einfache Beziehung zwischen den Konstantenzahlen besteht:

(Die Zahl der »verschiedenen« Konstanten) = (die Zahl der Parameter) + (die Zahl der selbständigen Beziehungsgleichungen zwischen den Konstanten).

Wir machen im einzelnen auf die linke Randkolonne aufmerksam, in welcher nach fünffacher Wiederholung der Zahl 21 für die kristallinischen Körper wir plötzlich für den Isotropiefall eine Verkleinerung beobachten, und zwar bis zur Zahl 3. Daraus folgern wir, daß die Zahl 21 der »verschiedenen« Konstanten für den kristallinischen Körper im allgemeinen charakteristisch erscheint.

Allgemeine Invarianten der Elastizitätskonstanten.

Die Theorie der linearen Substitution, welche für unseren Fall der Untersuchung der linearen Gleichungen des Hookeschen Gesetzes und deren Transformationen angewandt wird, erlaubt uns den Schluß auf das Bestehen der Invariante

$$\begin{vmatrix} A'_{11} & \dots & A'_{16} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A'_{61} & \dots & A'_{66} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{16} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{61} & \dots & A_{66} \end{vmatrix}$$

Diese Gleichung bedeutet, daß für jeden anisotropen Körper bei Transformation der rechtwinkligen Koordinaten die Determinante des Konstantensystems ihren konstanten Wert beibehält.

Die Tensortheorie der Elastizitätskomponoide führt bei Transformation der Koordinaten zu folgenden Invarianten der Elastizitätskonstanten:

$$S_x + S_y + S_z = S_1 + S_2 + S_3 \quad \dots\dots \quad (18)$$

$$\begin{vmatrix} S_x & \frac{T_{xy}}{\sqrt{2}} \\ \frac{T_{xy}}{\sqrt{2}} & S_y \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} S_z & \frac{T_{zx}}{\sqrt{2}} \\ \frac{T_{zx}}{\sqrt{2}} & S_x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} S_y & \frac{T_{yz}}{\sqrt{2}} \\ \frac{T_{yz}}{\sqrt{2}} & S_z \end{vmatrix} = S_1 S_2 + S_3 S_1 + S_2 S_3,$$

$$\begin{vmatrix} S_x & \frac{T_{xy}}{\sqrt{2}} & \frac{T_{zx}}{\sqrt{2}} \\ \frac{T_{xy}}{\sqrt{2}} & S_y & \frac{T_{yz}}{\sqrt{2}} \\ \frac{T_{zx}}{\sqrt{2}} & \frac{T_{yz}}{\sqrt{2}} & S_z \end{vmatrix} = S_1 S_2 S_3.$$

Die erste von diesen Gleichungen bedeutet, daß für jeden anisotropen Körper bei der Veränderung der rechtwinkligen Koordinaten die Summe der normalen Komponoide unverändert bleibt.

Ferner erhalten wir als Konsequenz noch eine Gleichung:

$$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 + T_{xy}^2 + T_{zx}^2 + T_{yz}^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2,$$

welche ihrerseits in der folgenden Form dargestellt werden kann:

$$U_\xi^2 + U_\eta^2 + U_\zeta^2 = U_1^2 + U_2^2 + U_3^2.$$

Somit bleibt für jeden anisotropen Körper bei Transformation der rechtwinkligen Koordinaten die Summe der Quadrate der totalen Komponoide stets invariant.

Zuletzt haben wir noch als Folge die Gleichung

$$(S_x - S_y)^2 + (S_z - S_x)^2 + (S_y - S_z)^2 + 3(T_{xy}^2 + T_{zx}^2 + T_{yz}^2)$$
$$= (S_1 - S_2)^2 + (S_3 - S_1)^2 + (S_2 - S_3)^2.$$

Es ist von Interesse, drei hieraus offenbar entspringende Ungleichungen:

$$S_x S_y + S_z S_x + S_y S_z > S_1 S_2 + S_3 S_1 + S_2 S_3$$
$$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 < S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$
$$(S_x - S_y)^2 + (S_z - S_x)^2 + (S_y - S_z)^2 < (S_1 - S_2)^2 + (S_3 - S_1)^2 + (S_2 - S_3)^2$$

zu vermerken, welche wir, die Kontinuierlichkeit der Komponoidenveränderung bei Koordinatentransformation in Betracht ziehend, folgenderweise deuten können: Für jeden anisotropen, auf die Hauptkomponoidensysteme der Koordinaten bezogenen Körper hat die Summe der Produkte der paarweise miteinander multiplizierten normalen Komponoide ein Minimum und die Summe ihrer Quadrate und die der Differenzquadrate ein Maximum.

Die Gleichungen (18), welche mit Substitution der Komponoidenwerte für Elastizitätsmoduln ausgeschrieben sind, ergeben:

$$(A_{11}+A_{12}+A_{13})+(A_{21}+A_{22}+A_{23})+(A_{31}+A_{32}+A_{33})=K_1$$
$$(A_{44}-2A_{23})+(A_{55}-2A_{13})+(A_{66}-2A_{12})=K_2,$$

aus welchen sich die folgende Gleichung ergibt

$$A_{11}+A_{22}+A_{33}+A_{44}+A_{55}+A_{66}=K_3.$$

Somit bleibt für jeden anisotropen Körper bei Transformation der rechtwinkligen Koordinaten die Summe der Konstanten der Hauptdiagonale unverändert.

Wir wollen zum Schluß darauf hinweisen, daß die Deduktionen aller Invarianten ohne Schwierigkeiten auch auf dem Wege des Integrierens der differentialen Ausdrücke (11) gemacht werden können.

Es ist noch höchst wichtig zu vermerken, daß alle erhaltenen absoluten Invarianten keineswegs die Anzahl der selbständigen Konstanten des Hookeschen Gesetzes verkleinern, da jede erhaltene Gleichung in sich selbst eine gewisse neue Konstante einschließt, wie z. B. K_1, K_2 usw. Andererseits ist es aber ersichtlich, daß diese neuen Konstanten Funktionen der allgemeinen oder praktischen Konstanten sind, wie z. B.

$$K_1=3\xi E$$

wo ξ die Cosseratsche Zahl und E der Youngsche Modul ist.

Die partiellen Invarianten der Elastizitätskonstanten bei der orthogonalen Koordinatentransformation

Wenn wir die Transformation der Koordinatensysteme nur auf die orthogonale beschränken wollen, so werden außer den obigen allgemeinen Elastizitätsinvarianten noch einige partielle stattfinden, und zwar:

$$P'=P,\quad Q'^2_{yz}+Q'^2_{zx}+Q'^2_{xy}=Q_{yz}+Q^2_{zx}+Q^2_{xy}$$

und auch

$$A_{11}+A_{22}+A_{33}=A_1$$
$$A_{23}+A_{13}+A_{12}=A_2$$
$$A_{44}+A_{55}+A_{66}=A_3.$$

Die partiellen Invarianten der Elastizitätskonstanten bei der Drehung um die Achse OX.

Im Falle einer partiellen Koordinatentransformation, welche sich auf eine Drehung um die Achse OX beschränkt, erhalten wir außer den allgemeinen Invarianten noch eine Reihe von partiellen:

$$A_{11}=\Gamma_0$$
$$A_{11}+A_{12}+A_{13}=\Gamma_1$$
$$(A_{21}+A_{22}+A_{23})+(A_{31}+A_{32}+A_{33})=\Gamma_2$$
$$A_{44}-2A_{23}=\Gamma_3$$
$$(A_{55}-2A_{13})+(A_{66}-2A_{12})=\Gamma_4$$

$$A_{21}^2 + A_{31}^2 + A_{41}^2 = J_1$$
$$(A_{22} + A_{23})^2 + (A_{32} + A_{33})^2 + (A_{42} + A_{43})^2 = J_2$$
$$A_{51}^2 + A_{61}^2 = J_3$$
$$(A_{52} + A_{53})^2 + (A_{62} + A_{63})^2 = J_4$$
$$A_{55}^2 + A_{66}^2 + 2A_{56}^2 = J_6$$
$$(A_{21} + A_{22} + A_{23})^2 + (A_{31} + A_{32} + A_{33})^2 + (A_{41} + A_{42} + A_{43})^2 = J_6$$
$$(A_{51} + A_{52} + A_{53})^2 + (A_{61} + A_{62} + A_{63})^2 = J_7$$
$$(A_{55} - 2A_{13})^2 + (A_{66} - 2A_{12})^2 + (2A_{41} - \sqrt{2}A_{56})^2 = J_8$$
$$(2A_{52} - \sqrt{2}A_{46})^2 + (2A_{63} - \sqrt{2}A_{45})^2 = J_9$$

usw.

Es muß bemerkt werden, daß es am einfachsten erscheint, diese Invarianten auf dem Wege der Integration der Formeln der partiellen Konstantendifferentiale zu folgern, und daß es auch nicht schwer fällt, dieselben aus den Formeln (8) zu deduzieren.

Wir sehen, daß in den letzten Formeln unter anderem sich die Invarianten:

$$S_x, \; S_y + S_z, \; S_y{}^2 + S_z{}^2 + T_{yz}^2, \; T_{zx}^2 + T_{xy}^2$$

ergeben.

Wenn die Achse OX irgendeine Symmetrieachse darstellt, so muß man zu den erhaltenen Invariantengleichungen noch die Gleichungen hinzufügen, welche die Symmetriebedingungen in der Form von nullgleichen Invarianten darstellen.

So haben wir:

1. $L_2(OX)$ [oder auch $L_6 \perp OX$]

$$J_3 = J_4 = J_7 = J_9 = 0 \quad \text{usw.}$$

2. $L_4(OX)$, $L_3(OX)$ und $L_6(OX)$

$$A_{11} + 2A_{12} = \Gamma_1, \; 2(A_{21} + A_{22} + A_{23}) = \Gamma_2, \; 2(A_{55} - 2A_{12}) = \Gamma_4$$
$$2A_{21}^2 = J_1, \; 2(A_{22} + A_{23})^2 = J_2, \; 2A_{55}^2 = J_5, \; 2(A_{21} + A_{22} + A_{23})^2 = J_6$$
$$2(A_{55} - 2A_{12})^2 = J_8, \; J_3 = J_4 = J_7 = J_9 = 0 \text{ und } J_6 = \frac{J_2}{2}, \; J_8 = \frac{J_4}{4}.$$

Die Elastizitätsgradienten.

Wenn wir uns zu den Ergebnissen der Zusammenstellung (12) wenden, so finden wir dort für die Fälle der Achsen L_3 und L_6 und auch der Isotropie Gleichungen in der Form:

$$A_{44} - A_{22} + A_{23} = 0, \quad A_{55} - A_{11} + A_{13} = 0 \quad \text{usw.}$$

Ferner läßt die Vergleichung des Elastizitätsgesetzes für das kubische Kristallsystem, welches im allgemeinen genommen aus 21 »verschiedenen« Konstanten zusammengesetzt ist, mit dem Gesetz der Isotropie, welches

nur drei »verschiedene« Konstanten einschließt, wobei als Bedingung dieser Reduktion der Konstantenzahl wiederum die Nullgleichheit der Funktion $A_{44} - A_{22} + A_{23}$ erscheint, und vieles andere die spezifische Bedeutung dieser Funktion in den Elastizitätsfragen erkennen.

Am einfachsten sind sie als partielle Ableitungen der Konstanten der 6. Gruppe zu bestimmen. Alsdann können wir, wenn wir uns zu den differentialen Ausdrücken (11) wenden, schreiben:

$$-(A_{22} - A_{23} - A_{44}) = G_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial A_{24}}{\partial c_2}$$

$$A_{11} - A_{13} - A_{55} = G_{yx} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial A_{15}}{\partial a_3}$$

$$-(A_{11} - A_{12} - A_{66}) = G_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial A_{16}}{\partial b_1}$$

$$A_{33} - A_{23} - A_{44} = G_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial A_{34}}{\partial c_2}$$

$$-(A_{33} - A_{13} - A_{55}) = G_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial A_{15}}{\partial a_3}$$

$$A_{22} - A_{12} - A_{66} = G_{zy} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\partial A_{26}}{\partial b_1}.$$

Diese sechs linearen Funktionen sind nur aus charakteristischen Konstanten zusammengesetzt. Wir bezeichnen sie mit Littera G mit verschiedenen Indexen und nennen sie die Gradienten der Elastizitätsanisotropie oder einfacher Elastizitätsgradienten.

In Ergänzung zu den Gradienten werden aus den uncharakteristischen Konstanten Subgradienten

$$A_{62} - A_{63} - \sqrt{2} A_{45} = J_{xy} \text{ usw.}$$

zusammengesetzt.

Es sei vermerkt, daß die Summe aller Gradienten gleich Null ist.

Leningrad, den 23. März 1924.
Polytechnisches Institut.

Eingegangen am 27. Dez. 1924.

XIII. Die Kristallstruktur des Hafniums.

Von

W. Noethling und **S. Tolksdorf** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

Ein 96%iges Hafniumpräparat, welches uns Herr Prof. von Hevesy in freundlicher Weise für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt hatte, wurde mit verschiedenen Strahlungen (*Zn*- und *Cu*-*K*-Strahlung) nach der Methode von Debye und Scherrer untersucht. Die Auswertung der Diagramme zeigen Tabelle 1 und 2. Es war bei der nahen Beziehung des Hafniums zum Zirkon zu erwarten, daß ersteres ebenfalls von hexagonaler Struktur sein würde. Zunächst wurden unter Berücksichtigung der Intensitäten aus den aufgetretenen Interferenzen entsprechend dem Verhältnis der Wellenlängen $ZnK_\alpha : ZnK_\beta$ diejenigen ausgesondert, die von der K_β-Strahlung herrührten; es zeigte sich dann, daß die übrig bleibenden Interferenzen sich durch die quadratische Form:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0467\,h^2 + 0{,}0156\,k^2 + 0{,}0173\,l^2$$

wiedergeben ließen. Zwei in den beiden Diagrammen sich entsprechende schwache aber vermeßbare Linien, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten, dürften von der geringen Verunreinigung des Präparates (auf eine mögliche Anwesenheit von Hafniumoxyd wurden wir von Herrn Prof. v. Hevesy hingewiesen) herrühren. Dieser Form liegt ein orthorhombischer Elementarkörper mit den Kantenlängen $a = 3{,}32$, $b = a\sqrt{3}$ und $c = 5{,}46$ zugrunde. Aus dem Atomgewicht 179 und der Dichte, welche nach einer Mitteilung von Herrn Prof. v. Hevesy etwa 11 beträgt, ergibt sich für die Zahl der im hexagonalen Elementarparallelepiped vorhandenen Atome: zwei.

Tabelle 1.

Debye-Scherrer-Diagramm von Hafnium mit *Zn*-Strahlung.

$\lambda = 1{,}43$ A. $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}047 h^2 + 0{,}016 k^2 + 0{,}017 l^2$.

$2e$ in mm	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
26,2	0,227	0,051	0,050	110, 020 } β	mst.
29,2	0,252	0,063	0,062	110, 020 }	st.
30,5	0,263	0,069	0,069	002	s. st.
32,8	0,282	0,080	0,080	021	schw
35,5	0,305	0,093	?	?	schw
38,3	0,328	0,108	0,107	022, 112 } β	schw.
42,2	0,360	0,130	0,131	022, 112 }	schw.
46,2	0,392	0,154	0,152	200, 130 } β	st.
51,1	0,433	0,187	0,187	200, 130 }	s. st.
53,3	0,449	0,202	{ 0,204 0,205	201, 131 } 202β	schw.
55,6	0,467	0,218	0,218	023	s. schw.
57,2	0,478	0,229	0,222	004β	s. schw.
60,5	0,506	0,256	{ 0,256 0,255	202, 132 } 222β	s. st.
63,7	0,527	0,278	{ 0,277 0,276	004 203, 133 } β	mst.
66,0	0,545	0,295	?	?	schw.
69,0	0,566	0,320	0,318	222	schw.
71,0	0,581	0,337	{ 0,339 0,343	024 203, 133 }	schw.
{ 81,0	0,649	0,421	0,425	224β	{ breit
83,0	0,662	0,439	0,437	240, 340 }	mst.
90,6	0,711	0,505	0,503	006β	schw.
92,4	0,722	0,521	0,525	224	schw.
96,6	0,747	0,558	0,560	330	mst.
100,4	0,768	0,590	0,592	313, 153 }	mst.
104,2	0,789	0,622	0,623	006	mst.
107,8	0,808	0,652	0,655	206β	mst.
126,6	0,896	0,803	0,809	206	st.

Tabelle 2.

Debye-Scherrer-Diagramm des Hafniums mit *Cu*-Strahlung.

$\lambda = 1{,}54$ Å. $\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0536\,h^2 + 0{,}0179\,k^2 + 0{,}0190\,l^2$.

$2e$ in mm	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
28,6	0,243	0,059	0,058	110β	mst.
31,4	0,271	0,073	0,072	110	st.
32,8	0,282	0,079	0,076	002	st.
34,6	0,297	0,088	0,090	021	schw.
37,8	0,324	0,105	?	?	schw.
41,2	0,351	0,123	0,122	022β	mst.
45,0	0,383	0,147	0,148	022	s. st.
49,0	0,415	0,172	0,175	200β	st.
55,0	0,426	0,213	0,214	200	s. st.
62,2	0,516	0,265	0,256	004β	schw.
65,6	0,542	0,293	0,290	202	st.
68,0	0,559	0,312	0,304	004	mst.
71,0	0,581	0,337	?	?	schw.
77,0	0,622	0,387	0,385	203 113	s. schw.
78,6	0,633	0,401	0,408	240β	s. schw.
82,6	0,660	0,435	0,429	204β	schw.
89,4	0,704	0,495	0,499	240 310	mst.
93,0	0,725	0,526	0,518	204	mst.
98,6	0,757	0,574	0,572	006β	schw.
106,2		0,640	0,643	330	mst.
111,0	0,824	0,679	0,684	006	st.
113,6	0,837	0,701	0,699	400β	mst.
119,2	0,862	0,744	0,747	206β	mst.

Eine quantitative Diskussion der Reflexionsintensitäten mit Hilfe des Strukturfaktors (vgl. Tabelle 3) führte auf die Anordnung der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. Der gefundene Wert für das Achsenverhältnis $c:a = 1{,}64$ stimmt mit dem theoretischen $c:a = 1{,}633$ innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Koordinaten der Basisatome sind also: $[[0\;0\;0]]$, $[[\frac{2}{3}\;\frac{1}{3}\;\frac{1}{2}]]$.

Die Aufnahmen des Zirkons ergaben eine genaue Bestätigung der von A. W. Hull[1]) angegebenen Achsenwerte: $a = 3{,}23$, $c = 5{,}14$, $c:a = 1{,}59$. Die Vermessung und Auswertung eines mit *Zn*-Strahlung hergestellten Debye-Scherrer-Diagrammes enthält die Tabelle 4.

1) A. W. Hull, P. Rev. **18**, 88 (1921); P. B. **3**, 519 (1922).

Tabelle 3. Strukturfaktoren der wichtigsten Ebenen.

$$S = 1 + e^{2\pi i\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{3}\right)}.$$

Indizes hkl	S	Indizes hkl	S
1 1 0	2	1 3 2	2
0 2 0	2	0 0 4	2
0 0 2	2	0 3 3	0
1 1 1	0	2 2 2	2
0 2 1	2	0 2 4	2
1 1 2	2	2 0 3	2
0 2 2	2	2 4 0	2
0 0 3	0	3 1 0	2
2 0 0	2	2 2 4	2
1 3 0	2	3 3 0	2
2 0 1	2	3 1 3	2
1 3 1	2	1 5 3	2
1 1 3	0	0 0 6	2
0 2 3	2	2 0 6	2
2 0 2	2		

Tabelle 4. Debye-Scherrer-Diagramm von Zirkon mit *Zn*-Strahlung.

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0495\,h^2 + 0{,}0165\,k^2 + 0{,}0195\,l^2.$$

$2e$ in mm	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
26,6	0,230	0,053	0,053	110, 020 } β	mst.
29,4	0,255	0,065	0,066 0,063 0,069	110, 020 } 002β 021β	s. st.
32,0	0,276	0,076	0,078	002	st.
35,2	0,302	0,091	0,086	021	schw.
40,0	0,342	0,117	0,117	112, 022 } β	schw.
44,6	0,389	0,151	0,144	112 022	s. st.
49,5	0,429	0,175	0,176	201β	mst.
53,0	0,446	0,199	0,198	200, 130 }	st.
56,0	0,470	0,220	{ 0,218 { 0,223	201 202β	st.
60,8	0,506	0,256	0,253	004β	schw.
63,5	0,526	0,277	{ 0,276 { 0,277	202 222	schw.
67,4	0,555	0,308	0,312	004	schw.
85,4	0,678	0,460	0,462	240	schw.
112,0	0,829	0,687	0,693	350β	mst.
123,0	0,879	0,771	0,768	026	mst.
135,0	0,924	0,854	0,858	350	st.

Es scheint bemerkenswert, daß die Differenz der Elementarkörpervolumina bei den Elementen *Zr* und *Hf* größer ist als bei einzelnen ihrer Verbindungen. Während $(NH_4)_3ZrF_7$ und $(NH_4)_3HfF_7$ bis auf weniger als 1% gleiche Molekularvolumina besitzen[1], unterscheiden sich die Atomvolumina der beiden Elemente um 12,3%.

Zusammenfassung.

Hafnium kristallisiert hexagonal: die Atomanordnung ist die der dichtesten Kugelpackung; die Kantenlängen sind $c = 5{,}46$ und $a = 3{,}32$; $c : a = 1{,}64$.

Die von A. W. Hull angegebenen Werte für die Struktur des Zirkons werden bestätigt.

Herrn Dr. H. Mark, in dessen Abteilung die Arbeit ausgeführt wurde, sind wir zu besonderem Danke verpflichtet.

Eingegangen am 19. Mai 1925.

1) O. Hassel und H. Mark, Über die Struktur der isomorphen Verbindungen $(NH_4)_3ZrF_7$ und $(NH_4)_3HfF_7$. Zeitschr. f. Ph. 27, 89 (1924).

XIV. Über die Kristallstruktur des α- und β-*CdS*, sowie des Wurtzits.

Von

F. Ulrich (Prag) und **W. Zachariasen** (Oslo).

(Mit 4 Textfiguren.)

Einleitung.

Natürliches *ZnS* kommt in zwei Modifikationen vor; hauptsächlich als die reguläre Zinkblende und selten als der dihexagonal-pyramidale Wurtzit. Da Zink und Cadmium in physikochemischer Hinsicht große Analogie aufweisen, wäre auch eine Dimorphie des *CdS* wahrscheinlich. Diese Cadmiumverbindung ist in den Mineralen Greenockit und Xantochroit repräsentiert. Ersteres entspricht dem Wurtzit, während Xantochroit als amorph angesehen wird. Mehrere Forscher haben sich bemüht die hypothetische reguläre Modifikation künstlich darzustellen. Wir erinnern zum Beispiel an die Arbeit von Allen und Cremshaw[1]). Trotz der negativen Resultate aller diesen Bestrebungen deutet ja der oft ziemlich hohe *Cd*-Gehalt der Zinkblenden auf das Vorhandensein einer regulären Modifikation des *CdS*.

Um diese Frage zu lösen und um weiteres Material für eine künftige Diskussion des Polymorphismus zu erhalten, hat der eine von uns, F. Ulrich, vorliegende Arbeit veranlaßt. Er hat die chemisch-präparative Arbeit ausgeführt und die Röntgendiagramme aufgenommen. Der andere von uns, W. Zachariasen, hat die Röntgenaufnahmen berechnet und gedeutet. Unsere Untersuchungen wurden im mineralogischen Institut der Universität Oslo (Kristiania) ausgeführt. Wir benutzen gern

---

1) Allen and Cremshaw: The Sulphides of Zinc, Cadmium and Mercury; their Cristalline Forms and Genetic Conditions. American Journal of Science, Vol. XXXIV, p. 341 (1912).

die Gelegenheit dem Direktor des Instituts Professor Dr. V. M. Goldschmidt unseren besten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er unserer Arbeit gezeigt hat.

Die Resultate der Untersuchungen wurden von W. Zachariasen in der Sitzung von Det norske Videnskapsakademi i Oslo, Mat.-Nat. Klasse, 23. Januar 1925, vorgetragen.

Zur Aufnahme der Diagramme verwendeten wir eine Debye-Scherrer-Kamera gewöhnlicher Konstruktion. Der effektive Durchmesser der Filmtrommel betrug 58,35 mm und die Stäbchendicke 1,1 mm. Als Strahlenquelle diente die Cu-Antikathode einer Hadding-Siegbahn-Metallröntgenröhre. Die Zahlen für Spannung, Stromstärke und Belichtungsdauer waren bei allen Filmen 35—40 K.V., bzw. 15 M.A, bzw. 2 Stunden. Bei Berechnung wurden folgende Wellenlängen zugrundegelegt: CuK_α = 1,539 Å, CuK_β = 1,389 Å. Die Stärke der Linien wird schätzungsweise nach fünf Schwärzungsgraden angegeben.

Herstellung der Sulfide.

Nach den Vorschriften von Allen und Cremshaw wurde CdS als Niederschlag aus gesättigter $CdSO_4$-Lösung mit H_2S gefällt und bei 70° C getrocknet. Die Farbe war zitronengelb. Im Mikroskop zeigte sich der Niederschlag anscheinend amorph.

Ein anderes Präparat wurde durch Glühen des Niederschlages in Schwefeldampfatmosphäre 2 Stunden bei 700—800° C erhalten. Während der Erhitzung hatte sich die Farbe ins Orangegelbe geändert. Es erwies sich im Mikroskop deutlich kristallisiert und dem Greenockit entsprechend.

Synthetischer Wurtzit wurde nach der von Allen und Cremshaw beschriebenen Methode dargestellt, nämlich durch Erhitzen der regulären Modifikation in Schwefeldampf bis etwa 1100° C. Es erwies sich leider unmöglich ein ganz reines Wurtzitpräparat ohne Zinkblende zu erhalten.

Die Kristallstruktur des α-CdS.

Schon die ersten vorbereitenden Aufnahmen zeigten, daß zwei Modifikationen von CdS vorlagen, je nach den verschiedenen Bildungsbedingungen. Wir haben nach dem Vorschlage von V. M. Goldschmidt die bei der höchsten Temperatur dargestellte Modifikation α-CdS, die andere demnach β-CdS, genannt.

Das zur Berechnung ausgewählte Diagramm ist in Fig. 2 abgebildet. Sämtliche Einzellinien besitzen eine außerordentliche Schärfe und der Film ließ sich deshalb sehr genau ausmessen. In der Tabelle I sind die Resultate der Ausmessung und Berechnung mitgeteilt.

Tabelle I. Linienverzeichnis für α-*CdS*.

Nr.	Fläche	Art der Strahlung	Linienabstand in mm unkorrigiert	$\frac{\vartheta}{2}$ korrigiert $K = 0{,}55^\circ$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gefunden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ berechnet	Intensität beob.	Intensität berechn.
1	$10\bar{1}0$	β	24,95	11,16	375	375	1	15,4
	0002	β				427		10,7
2	$10\bar{1}0$	α	27,40	12,36	458	460	4	49,9
	$10\bar{1}1$	β				481		21,9
3	0002	α	29,15	13,22	525	524	2	34,5
4	$10\bar{1}1$	α	30,85	14,06	590	591	4	70,7
5	$10\bar{1}2$	β	35,60	16,39	796	804	½	8,1
	0003	β				960		0
6	$10\bar{1}2$	α	39,30	18,21	981	984	2	25,8
7	$11\bar{2}0$	β	42,10	19,58	1124	1124	1	18,6
	0003	α				1179		0
	$11\bar{2}1$	β				1231		0
8	$10\bar{1}3$	β	45,90	21,44	1337	1335	1	20,2
9	$11\bar{2}0$	α	46,65	21,81	1380	1380	4	58,0
	$20\bar{2}0$	β				1499		3,3
	$11\bar{2}1$	α				1511		0
10	$11\bar{2}2$	β	49,50	23,21	1553	1551	½	15,2
	$20\bar{2}1$	β				1606		5,7
11	$10\bar{1}3$	α	50,90	23,90	1642	1639	4	63,0
	0004	β				1707		0,7
12	$20\bar{2}0$	α	53,95	25,40	1840	1841	1	10,3
13	$11\bar{2}2$	α	54,90	25,86	1902	1904	4	47,3
	$20\bar{2}2$	β				1927		2,9
14	$20\bar{2}1$	α	55,90	26,35	1976	1972	1½	17,7
	$10\bar{1}4$	β				2082		0,8
	$11\bar{2}3$	β				2085		0
15	0004	α	57,70	27,24	2095	2095	0—½	2,3
16	$20\bar{2}2$	α	61,35	29,03	2355	2365	1	9,1
17	$20\bar{2}3$	β	62,70	29,69	2453	2459	½	9,5
18	$10\bar{1}4$	α	64,05	30,36	2555	2556	0—½	2,6
	$11\bar{2}3$	α				2559		0
19	$21\bar{3}0$	β	65,00	30,82	2625	2624	0—½	3,3
	0005	β				2667		0
20	$21\bar{3}1$	β	66,30	31,46	2724	2730	½	5,9
21	$11\bar{2}4$	β	67,70	32,15	2831	2831	0—½	2,3
22	$20\bar{2}3$	α	70,20	33,38	3026	3019	3—3½	29,8
	$10\bar{1}5$	β				3042		7,4
	$21\bar{3}2$	β				3050		3,3
	$20\bar{2}4$	β				3207		0,5
23	$21\bar{3}0$	α	72,60	34,60	3224	3221	1½	10,4
	0005	α				3274		0
24	$21\bar{3}1$	α	74,25	35,36	3349	3352	3	18,5
	$30\bar{3}0$	β				3373		4,9

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Fläche	Art der Strahlung	Linienabstand in mm unkorrigiert	$\frac{\vartheta}{2}$ korrigiert $K = 0{,}55^\circ$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$		Intensität	
					gefunden	berechnet	beob.	berechn.
25	$11\bar{2}4$	α	75,75	36,10	3472	3476	1—1½	7,3
	$30\bar{3}1$	β				3480		0
26	$21\bar{3}3$	β	77,20	36,81	3589	3584	1—1½	12,2
27	$10\bar{1}5$	α	79,05	37,72	3743	3734	3½	23,4
	$21\bar{3}2$	α				3745		10,5
	$11\bar{2}5$	β				3791		0
	$30\bar{3}2$	β				3800		5,2
	0006	β				3880		0,8
28	$20\bar{2}4$	α	81,35	38,85	3935	3936	0—½	1,6
29	$30\bar{3}0$	α	83,90	40,10	4150	4142	2½	16,0
	$20\bar{2}5$	β				4166		5,3
	$10\bar{1}6$	β				4255		1,2
	$30\bar{3}1$	α				4272		0
	$21\bar{3}4$	β				4330		0,7
	$30\bar{3}3$	β				4333		0
30	$21\bar{3}3$	α	86,90	41,57	4403	4400	4½	40,1
31	$22\bar{4}0$	β	88,05	42,14	4502	4498	½	3,7
	$22\bar{4}1$	β				4605		0
	$11\bar{2}5$	α				4655		0
32	$30\bar{3}2$	α	90,00	43,10	4669	4665	2½	17,3
	0006	α				4715		2,9
33	$31\bar{4}0$	β	92,40	44,27	4872	4873	½	6,7
	$22\bar{4}2$	β				4961		4,2
34	$31\bar{4}1$	β	93,60	44,86	4975	4979	1	3,2
	$11\bar{2}6$	β				5005		4,2
	$30\bar{3}4$	β				5080		1,3
35	$20\bar{2}5$	α	95,35	45,72	5125	5145	2½	18,2
	$10\bar{1}6$	α				5175		4,1
	0007	β				5267		0
	$21\bar{3}5$	β				5290		9,0
36	$31\bar{4}2$	β	97,60	46,83	5319	5299	2	2,0
	$21\bar{3}4$	α				5317		2,6
	$30\bar{3}3$	α				5320		0
	$20\bar{2}6$	β				5380		1,0
	$22\bar{4}3$	β				5458		0
37	$22\bar{4}0$	α	100,00	48,01	5525	5522	2—2½	13,5
	$10\bar{1}7$	β				5642		1,5
	$22\bar{4}1$	α				5653		0
38	$31\bar{4}3$	β	103,70	49,82	5837	5833	1	8,3
39	$31\bar{4}0$	α	105,40	50,66	5981	5982	1	6,7
	$40\bar{4}0$	β				5997		0,8
	$30\bar{3}5$	β				6040		0

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Fläche	Art der Strahlung	Linienabstand in mm unkorrigiert	$\frac{\vartheta}{2}$ korrigiert $K = 0{,}55$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gefunden	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ berechnet	Intensität beob.	Intensität berechn.
	$22\bar{4}2$	α				6046		16,0
40	$11\bar{2}6$	α	106,80	51,34	6105	6095	$1\frac{1}{2}$	16,1
	$40\bar{4}1$	β				6104		1,6
	$31\bar{4}1$	α				6113		12,6
	$22\bar{4}4$	β				6204		1,3
41	$30\bar{3}4$	α	108,50	52,18	6240	6237	$1\frac{1}{2}$	5,2
	$11\bar{2}7$	β				6391		0
	0007	α				6417		0
	$40\bar{4}2$	β				6424		1,0
	$21\bar{3}5$	α				6497		36,7
	$21\bar{3}6$	β				6504		2,1
42	$31\bar{4}2$	α	111,90	53,85	6520	6506	5	8,3
	$20\bar{2}6$	α				6555		4,2
	$31\bar{4}4$	β				6579		0,7
	$22\bar{4}3$	α				6701		0
	$20\bar{2}7$	β				6767		1,7
	0008	β				6827		1,2
43	$10\bar{1}7$	α	116,20	55,96	6868	6877	$1\frac{1}{2}$	6,8
44	$40\bar{4}3$	β	117,30	56,50	6953	6957	1	1,9
	$32\bar{5}0$	β				7122		1,9
45	$31\bar{4}3$	α	120,00	57,82	7164	7161	$1\frac{1}{2}$	10,3
	$22\bar{4}5$	β				7164		0
	$10\bar{1}8$	β				7202		1,9
	$32\bar{5}1$	β				7228		3,6
	$30\bar{3}6$	β				7253		1,6
46	$40\bar{4}0$	α	122,50	59,05	7355	7363	1	1,0
	$30\bar{3}5$	α				7415		0
47	$40\bar{4}1$	α	124,85	60,22	7534	7494	$2\frac{1}{2}$	7,6
	$31\bar{4}5$	β				7539		11,0
	$32\bar{5}2$	β				7548		2,5
48	$22\bar{4}4$	α	126,00	60,77	7617	7617	2	6,4
	$40\bar{4}4$	β				7704		0,8
	$11\bar{2}7$	α				7798		0
	$41\bar{5}0$	β				7871		9,0
	$40\bar{4}2$	α				7887		5,4
49	$21\bar{3}7$	β	130,70	63,08	7951	7891	$3\frac{1}{2}$	4,2
	$21\bar{3}6$	α				7936		11,0
	$11\bar{2}8$	β				7951		9,2
50	$31\bar{4}4$	α	132,65	64,03	8083	8078	$2\frac{1}{2}$	3,7
	$32\bar{5}3$	β				8082		12,7

Folgende Korrektionen wurden benutzt:

1. Die Haddingkorrektion, mit welcher die abgelesenen Linienabstände reduziert werden. Die Größe dieser Korrektion wird gleich Stäbchendicke gesetzt. In unserem Falle demnach 1,1 mm.

2. Die Konvergenzkorrektion, deren Größe nach der von V. M. Goldschmidt[1]) angegebenen Methode bestimmt ist.

Ohne Schwierigkeiten konnten alle Linien des Diagramms identifiziert werden unter Annahme eines Achsenverhältnisses $\frac{c}{a}$ = zirka 1,6 und zweier Moleküle CdS im hexagonalen Elementarparallelepiped. Nachdem die Millerschen Indizes der reflektierenden Flächen bestimmt waren, wurden die genauen quadratischen Formen berechnet. Es ergab sich für:

$$\text{die } \alpha\text{-Linien: } \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}046017(h^2 + hk + k^2) + 0{,}013096\, l^2$$

$$\text{die } \beta\text{-Linien: } \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}037482(h^2 + hk + k^2) + 0{,}010667\, l^2.$$

Sämtliche Konstante sind unabhängig voneinander festgestellt worden. Das Achsenverhältnis ergibt sich nach obigen Daten zu $\frac{c}{a} = \mathbf{1{,}623}$ und die Gitterdimensionen zu $a = \mathbf{4{,}142}$ Å, $c = \mathbf{6{,}724}$ Å. Mügge und V. Goldschmidt haben die Werte $\frac{c}{a} = 1{,}6218$ und $1{,}6236$ berechnet. In der siebenten Spalte der Tabelle I sind die mittels obenstehender Gleichungen berechneten Sinusquadrate zum Vergleich mitgeteilt, und zwar für alle möglichen Indizeskombinationen, die im erreichbaren Winkelraume eventuell Reflexionen geben würden.

Als die beste Bestimmung der Dichte des synthetischen Greenockits muß der Wert von Allen und Cremshaw angesehen werden. Mit dieser Dichteangabe bekommt man:

$$n = \frac{4{,}142^2 \cdot 6{,}724 \cdot \sin 60^\circ \cdot 4{,}82 \cdot 6{,}06}{10(112{,}4 + 32{,}0)} = 2{,}02.$$

Diskussion der Raumgruppen.

Kristallographische Untersuchungen haben ergeben, daß Greenockit der dihexagonal-pyramidalen Symmetrieklasse angehört. In dieser Abteilung gibt es nach den Tabellen Nigglis[2]) und Wyckoffs[3]) folgende Strukturmöglichkeiten wenn die zwei Cd- bzw. S-Atome strukturell gleichwertig angenommen werden:

1) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium. Vidensk.-Selsk. Skrift. I. M.-N. Kl. 1923, No. 3, p. 7.

2) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, 1919.

3) R. W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of Theory of Space-Groups, 1922.

$$C^1_{6v}:\ Cd[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ 0],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ 0];\quad S[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ p],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ p];$$
$$C^2_{6v} = C^3_{6v}:\ Cd[0\ 0\ 0],\ [0\ 0\ \tfrac{1}{2}];\quad S[0\ 0\ p],\ [0\ 0\ p+\tfrac{1}{2}];$$
$$C^4_{6v}:\ \mathrm{I}:\ Cd[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ 0],\ [\tfrac{1}{2}\ \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{2}];\quad S[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ p],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ p+\tfrac{1}{2}];$$
$$\mathrm{II}:\ Cd[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ 0],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{2}];\quad S[0\ 0\ p],\ [0\ 0\ p+\tfrac{1}{2}];$$
$$\mathrm{III}:\ Cd[0\ 0\ 0],\ [0\ 0\ \tfrac{1}{2}];\quad S[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ p],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ p+\tfrac{1}{2}].$$

C^1_{6v}.

Wenn diese Struktur die richtige wäre, konnten keine Lücken der Indizeskombinationen auftreten. Da am Film keine Reflexionen vorhanden sind, welche den Flächen 0003, $11\bar{2}1$, $30\bar{3}1$ usw. entsprechen, fällt diese Raumgruppe weg.

C^2_{6v} und C^3_{6v}.

Falls diese Struktur zutrifft, dürften nicht Linien, für welche l ungerade ist, vorkommen. Da die Flächen $10\bar{1}1$, $10\bar{1}3$, $21\bar{3}3$ usw. sehr stark reflektieren, sind wir dazu gezwungen auch diese Anordnung aufzugeben.

C^4_{6v}.

Es bleiben also nur die drei Möglichkeiten von C^4_{6v} zurück. Aminoff hat gezeigt, daß bei diesen drei Fällen alle Flächen wegfallen, welche der Gleichung $4h + 2k + 3l = 6Z + 3\,(Z = 0, 1, 2\ldots)$ genügen. Solche Flächen treten auf dem Diagramm gar nicht auf. Der Parameter p kann bei keiner dieser Strukturen die Reflexionen aus der Prismenzone beeinflussen.

Tabelle II. Zur Auswahl der Atomlagen in C^4_{6v}.

Fläche	Intensität			
	beob.	C^4_{6v} I	C^4_{6v} II	C^4_{6v} III
$10\bar{1}0$	4	49,9	1,2	66,8
$11\bar{2}0$	4	58,0	58,0	58,0
$20\bar{2}0$	1	10,3	0,3	13,8
$21\bar{3}0$	$1\frac{1}{2}$	10,4	0,3	13,9
$30\bar{3}0$	$2\frac{1}{2}$	16,0	16,0	16,0
$22\bar{4}0$	$2-2\frac{1}{2}$	13,5	13,5	13,5
$31\bar{4}0$	1	6,7	0,2	9,0
$40\bar{4}0$	1	4,0	0,1	5,3

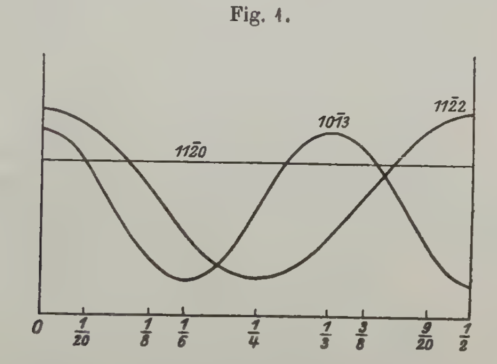
In der Tabelle II haben wir die berechneten Intensitäten für diese Flächen mitgeteilt. Die dazu verwendete Formel ist:

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}\, s\, \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \frac{\vartheta}{2}}.$$

Die Atome wurden ionisiert angenommen[1]). Tabelle II zeigt, daß C_{6v}^4 II keine Übereinstimmung aufweist. Eine Entscheidung zwischen I und III ist sehr schwierig nur unter Berücksichtigung dieser Flächen. Betrachtet man den Strukturfaktor im Falle III, so sieht man leicht, daß bei Flächen wo l ungerade ist, nur die S-Atome an den Reflexionen teilnehmen können.

Die Linien 4, 11, 24 usw. zeigen eine mit dieser Struktur ganz unerreichbare Schwärzung.

Fig. 1.



Graphische Bestimmung des Parameters für α-CdS.

Als einzig mögliche Struktur bleibt infolgedessen C_{6v}^4 I stehen. Es erübrigt noch p festzustellen.

Wir haben zu diesem Zwecke die Flächen 11$\bar{2}$0, 10$\bar{1}$3 und 11$\bar{2}$2 ausgewählt. Die Reflexionen aus diesen Flächen haben alle den Schwärzungsgrad $4\frac{1}{2}$ und die Glanzwinkel sind nur wenig verschieden.

In der graphischen Darstellung ist die Stärke dieser Reflexionen als Funktion von p aufgeführt. $p = \frac{3}{8}$ scheint ein günstiger Wert zu sein. In der letzten Spalte der Tabelle 1 haben wir die mit diesem Parameter berechneten Intensitäten mitgeteilt.

Ein Blick auf Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung sehr gut ist. α-CdS hat demnach folgende Atomanordnung:

$$Cd[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ 0],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{2}];\quad S[\tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ \tfrac{3}{8}],\ [\tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ \tfrac{7}{8}].$$

Die Kristallstruktur des β-CdS.

Der Film ist in Fig. 3 abgebildet.

---

1) Nachdem obige Arbeit bereits eingegangen war, hat der eine von uns, W. Zachariasen, in einem Aufsatz: Über die Kristallstruktur von BeO, Norsk Geologisk Tidsskrift Bd. VIII, p. 189, gezeigt, daß in BeO(ZnO-Typus) nicht ionisierte, sondern neutrale Atome vorliegen.

Tabelle III. Linienverzeichnis für β-CdS.

Nr.	Fläche	Art der Strahlung	Linienabstand in mm unkorrig.	$\frac{v}{2}$ korrigiert $K = 0{,}55^\circ$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.	$(h^2+k^2+l^2)\frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$
	111	β				427		2,5	
1	111	α	29,30	13,29	529	524	5	9,8	3×1763,5
	200	β				570		0,4	
3	200	α	33,30	15,26	693	699	1	1,7	4×1732,5
4	220	β	42,40	19,73	1140	1139	1	2,1	8×1425
5	220	α	46,95	21,96	1399	1399	5	8,0	8×1748,5
6	311	β	49,70	23,31	1566	1566	1½	1,7	11×1424
	222	β				1709		0,2	
8	311	α	55,20	26,01	1923	1923	5	6,5	11×1747,8
9	222	α	57,75	27,26	2098	2098	½—1	0,6	12×1748,3
	400	β				2278		0,4	
	331	β				2705		0,9	
10	400	α	67,55	32,07	2816	2797	1	1,8	16×1760
	420	β				2848		0,3	
12	331	α	73,95	35,22	3325	3322	2—2½	3,3	19×1750,2
13	422	β	75,10	35,78	3418	3418	1	1,1	24×1424
14	420	α	76,10	36,27	3499	3496	1½	1,0	20×1749,5
15	511 333	β	80,20	38,29	3838	3845	½—1	0,8	27×1422
16	422	α	84,40	40,35	4193	4196	2½	4,4	24×1747,1
	440	β				4557		0,4	
18	511 333	α	90,60	43,39	4719	4720	2½	3,2	27×1747,7
19	531	β	93,70	44,91	4984	4984	½—1	0,9	35×1424
20	442 600	β	95,35	45,72	5125	5126	0—½	0,2	36×1424
21	440	α	100,5	48,25	5566	5594	2	1,9	32×1739,2
	620	β				5696		0,8	
22	531	α	107,1	51,49	6122	6119	3½	4,6	35×1749,3
	533	β				6123		0,5	
	622	β				6266		0,1	
23	442 600	α	109,2	52,52	6298	6294	1	0,9	36×1749,4
	444	β				6835		0,3	
25	620	α	117,7	56,70	6985	6993	2½	4,2	40×1746,1
26	551 711	β	121,2	58,41	7256	7262	1—1½	0,5	51×1423
	640	β				7404		0,4	
27	533	α	124,7	60,13	7520	7517	1½	2,7	43×1748,7
28	622	α	126,9	61,21	7683	7692	1	1,0	44×1746

Es erwies sich als unmöglich, sämtliche Linien des Diagramms mittels einer regulären quadratischen Form zu identifizieren. Folgende Linien blieben bei der ersten Berechnung ungeklärt:

Tabelle IV. α-CdS-Linien im β-CdS-Diagramm.

β-CdS-Diagramm			α-CdS-Diagramm			
Nr.	Linienabstand	Intensität beob.	Nr.	Fläche	Linienabstand	Intensität beob.
2	31,0	1	4	$10\bar{1}1$	30,85	4
7	ca. 51,0	$\frac{1}{2}$—1	11	$10\bar{1}3$	50,90	4
11	70,4	$\frac{1}{2}$—1	22	$20\bar{2}3$	70,20	3—3$\frac{1}{2}$
17	86,8	$\frac{1}{2}$—1	30	$21\bar{3}3$	86,90	4$\frac{1}{2}$
24	ca. 112,0	$\frac{1}{2}$—1	42	$21\bar{3}5$	111,90	5

Beim Vergleich dieser Werte mit denen des α-CdS wird beachtet, daß sie den Linien: 4, 11, 22, 30 und 42 der α-CdS-Tabelle I entsprechen.

Es ergaben sich die quadratischen Formen:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}017482(h^2 + k^2 + l^2)$$

für die α-Linien und

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}01424\,(h^2 + k^2 + l^2)$$

für die β-Linien.

Die Seitenlänge des Elementarkubus wird mittels dieser Daten zu **$a = 5{,}820$ Å** berechnet.

Da es uns nicht gelungen ist, diese Modifikation in reinem Zustande zu erhalten, haben wir uns nicht um eine Dichtebestimmung bemüht. Bei ZnS hat die reguläre und die hexagonale Modifikation fast dieselbe Dichte. Wir machen nun die Voraussetzung, daß CdS dieselbe Eigenschaft besitzt. Unter dieser Annahme ergibt sich die Zahl der Moleküle zu:

$$n = \frac{5{,}820^3\,6{,}06 \cdot 4{,}82}{10(112{,}4 + 32{,}0)} = 3{,}99.$$

Die Millerschen Indizes der reflektierenden Flächen zeigen das typische Bild eines flächenzentrierten Raumgitters, indem nur ungemischte Indizestripel vorkommen. Die Tabellen Nigglis und Wyckoffs geben folgende Möglichkeiten für die Plazierung der Atome an, wenn obige Bedingung erfüllt ist:

I $Cd[0\,0\,0]$, $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]$, $[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]$, $[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$; $S[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}]$;

II $Cd[0\,0\,0]$, $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]$, $[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]$, $[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$; $S[\frac{1}{2}\,0\,0]$, $[0\,\frac{1}{2}\,0]$, $[0\,0\,\frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$.

I führt zu einer Anordnung vom Zinkblendetypus; II dagegen zu einer des *NaCl*-Typus. Wir haben die Intensitäten für sämtliche auftretenden α-Linien in beiden Fällen berechnet und in der Tabelle V mitgeteilt.

Fall II steht mit den beobachteten Schwärzungen in größtem Widerspruch. Der Zinkblendetypus dagegen gibt gute Übereinstimmung.

Es kommen einige Koinzidenzen mit α-*CdS*-Linien vor, letztere sind aber sehr schwach und können demnach die Intensitäten der β-*CdS*-Reflexionen nicht merkbar beeinflussen.

Tabelle V. Auswahl der Atomlagen für β-*CdS*.

Fläche	Intensität			Fläche	Intensität		
	beob.	berechnet nach			beob.	berechnet nach	
		I	II			I	II
111	5	9,8	3,1	511	2½	3,2	1,0
200	1	1,7	8,9	333			
220	5	8,0	8,0	440	2	1,9	1,9
311	5	6,5	2,1	531	3½	4,6	1,6
222	½—1	0,6	3,1	442	1	0,9	4,7
400	1	1,8	1,8	600			
331	2—2½	3,3	1,1	620	2½	4,2	4,2
420	1½	1,0	5,2	533	1½	2,7	0,8
422	2½	4,4	4,4	622	1	1,0	5,0

Koexistenz beider Modifikationen scheint häufig zu sein für solche Stoffe, welche sowohl regulär als hexagonal mit einem Achsenverhältnis von zirka 1,6 kristallisieren können. Dieselbe Eigenschaft ist nämlich auch bei *Co*, *Ce*, *ZnS* und *AgJ* beobachtet.

Es wäre auch unsere Absicht, das natürliche *CdS* röntgenographisch zu untersuchen. Der vollständige Mangel an gutem Material hat sich indessen hindernd gestellt. Von speziellem Interesse wäre die Untersuchung von Xantochroit. Vielleicht liegt in diesem Mineral die reguläre Modifikation vor.

Die Kristallstruktur des α-*ZnS*.

Diese Struktur ist schon früher untersucht worden. W. L. Bragg[1]) leitete aus einer einzigen Reflexion ab, daß Wurtzit *ZnO*-Typus haben könnte. G. Aminoff[2]) hat diese Vermutung durch Pulveraufnahmen

1) W. L. Bragg, The Crystalline Structure of Zinc Oxide, Phil. Mag. 39, 647.

2) G. Aminoff, Untersuchung über die Kristallstrukturen von Wurtzit und Rotnickelkies. Zeitschr. f. Kristallogr. 58, 203 (1923).

bestätigt. Es gelang ihm aber nicht, bei der Intensitätsberechnung gute Übereinstimmung zu finden. Aminoff erwähnt, daß eine Beimischung der regulären Modifikation die Widersprüche verursachen kann. Bei unseren Untersuchungen ist diese Koexistenz beider Modifikationen fest-

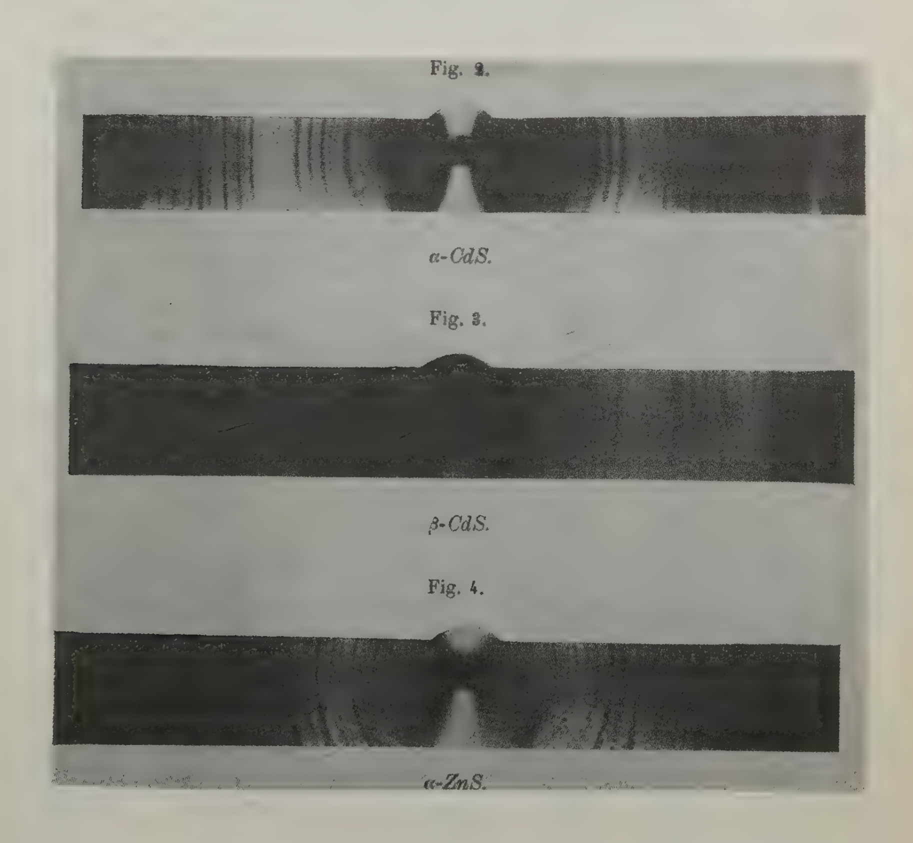


Fig. 2. α-*CdS*.

Fig. 3. β-*CdS*.

Fig. 4. α-*ZnS*.

gestellt. In den Tabellen Aminoffs können demnach nur vier Linien dem α-*ZnS* eindeutig zugeschrieben werden, nämlich:

$10\bar{1}0$ mit Stärke 2
$10\bar{1}1$ » » 1
$20\bar{2}3$ » » $\frac{1}{2}$—1
$21\bar{3}3$ » » 1.

Es schien uns deshalb sehr erwünscht, diese Struktur mit reinerem Materiale zu untersuchen. Wir haben im Gegensatz zu Aminoff synthetischen Wurtzit benutzt, ohne daß es gelungen ist ein β-*ZnS*-freies Präparat zu erhalten. Es tritt jedoch am Film eine Reihe eindeutiger

α-*ZnS*-Linien auf, welche eine Prüfung der von Bragg und Aminoff vermuteten Struktur gestattet.

Tabelle VI. Linienverzeichnis für *ZnS*.

Nr.	Linien-abstand in mm unkorr.	$\frac{\vartheta}{2}$ korr. $K=0{,}45^\circ$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$ gefunden	Fläche	α-*ZnS* $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berech.	α-*ZnS* Int. berech.	β-*ZnS* $(h^2+k^2+l^2)\frac{\lambda^2}{4a^2}\cdot 10^5$	Int. beob.
1	26,40	11,97	430	$10\bar{1}0_\beta$	437	7,0		½
2	28,00	12,76	488	0002_β	490	4,2	3×1625	1—1½
3	29,40	13,44	540	$10\bar{1}0_\alpha$	537	21,8		2
4	31,00	14,23	604	0002_α	601	13,5	3×2014	4
5	33,00	15,21	688	$10\bar{1}1_\alpha$	687	18,8		2
6	35,60	16,49	806				4×2014	1
7	42,00	19,63	1129	$10\bar{1}2_\alpha$	1138	10,0		1½
8	45,20	21,20	1308	$11\bar{2}0_\beta$	1311	8,1	8×1635	2
9	49,00	23,07	1536	$10\bar{1}3_\beta$	1529	8,6		½—1
10	50,10	23,61	1604	$11\bar{2}0_\alpha$	1609	25,2	8×2005	5
11	53,00	25,03	1790	$11\bar{2}2_\beta$	1801	5,8	11×1627	1½
12	54,40	25,72	1883	$10\bar{1}3_\alpha$	1889	26,9		3
13	59,15	28,05	2211	$11\bar{2}2_\alpha$	2211	18,1	11×2010	4½
14	60,20	28,57	2288	$20\bar{2}1_\alpha$	2296	4,6		½
15	62,00	29,45	2417				12×2014	½
16	64,60	30,73	2611				16×1632	½
17	66,00	31,43	2719	$20\bar{2}2_\alpha$	2747	3,5		½—1
18	71,00	33,87	3106				19×1635	½—1
19	72,20	34,46	3201				16×2001	1½
20	75,90	36,27	3499	$20\bar{2}3_\alpha$	3499	12,7		2
21	79,60	38,09	3806	$21\bar{3}0_\alpha$	3755	4,6	19×2000	2½
22	80,80	38,68	3904	$21\bar{3}1_\alpha$	3906	4,8	24×1627	1
23	82,10	39,32	4016				20×2008	½—1
24	83,70	40,10	4150	$21\bar{3}3_\beta$	4150	5,3		½
25	85,30	40,89	4285	$10\bar{1}5_\alpha$	4294	10,4		2
26	86,65	41,55	4399	$21\bar{3}2_\alpha$	4357	4,2	27×1629	1
27	91,60	43,98	4823	3030_α	4828	7,4	24×2010	4
28	94,90	45,60	5105	$21\bar{3}3_\alpha$	5108	18,4		3½
29	96,60	46,44	5250				32×1641	½—1
30	98,65	47,44	5425	0006_α $30\bar{3}2_\alpha$	5411 5430	1,2 7,3	27×2009	4
31	102,25	49,21	5732				35×1638	1½
32	104,30	50,22	5906	$20\bar{2}5_\alpha$	5904	9,0		2

Das Diagramm ist in Fig. 4 abgebildet. Die Methode der Berechnung ist analog der bei α-*CdS* benutzten. Als quadratische Formen ergaben sich für α-Linien:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}05365\,(h^2 + hk + k^2) + 0{,}01503\,l^2,$$

für β-Linien:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}04369\,(h^2 + hk + k^2) + 0{,}01224\,l^2,$$

welche $\frac{c}{a} = \mathbf{1{,}636}$, $a = \mathbf{3{,}836}$ Å und $c = \mathbf{6{,}277}$ Å entsprechen. Friedel hat $\frac{c}{a} = 1{,}6354$ gemessen. Unter Benutzung der Dichteangabe von Allen und Cremshaw berechnet man:

$$n = \frac{3{,}836^2 \cdot 6{,}277 \sin 60^\circ\, 6{,}06 \cdot 4{,}087}{10(65{,}37 + 32{,}0)} = 2{,}035.$$

Bei der Diskussion der Raumgruppen wurden dieselben Schlußfolgerungen gezogen wie bei α-*CdS*. Wir haben nicht versucht, einen anderen Wert von p zu finden. In der siebenten Spalte der Tabelle VI sind die mit $p = \frac{3}{8}$ berechneten Intensitäten mitgeteilt.

Die Übereinstimmung ist befriedigend, und die Vermutung Braggs und Aminoffs wird durchaus bestätigt.

Zusammenfassung.

Der Dimorphie des *ZnS* völlig analog ist die Dimorphie von *CdS*.

α-*CdS* (Greenockit): hexagonale Achsen, $a = 4{,}142$ Å, $c = 6{,}724$ Å, Raumgruppe C_{6v}^4, $Cd(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0)\;(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2})$, $S(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,p)\;(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,p + \frac{1}{2})$, Parameter $p = \frac{3}{8}$.

β-*CdS* (regulär): Zinkblendetyp, $a_\omega = 5{,}820$ Å.

Außerdem α-*ZnS* Wurtzit: $a = 3{,}836$ Å, $c = 6{,}277$ Å.

Eingegangen am 8. Mai 1925.

XV. Neue Anlegegoniometer zur Messung, Berechnung und Zeichnung der Kristalle.

Von

Adolf Bär.

(Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Innsbruck 1921.)

(Mit 49 Textfiguren und 1 Tabelle.)

Inhaltsverzeichnis. Seite

Vorwort.

Das Gebiet der Kristallgoniometrie wurde seit Erfindung des Makro-Anlegegoniometers von Carangeot (1783) von berufener Seite theoretisch und praktisch in einem solchen Maße durchgearbeitet, daß ein weiterer, fruchtbringender Ausbau dieses Zweiges der mineralogischen Wissenschaft nicht mehr möglich erscheinen könnte.

Der Gegenstand dieser Abhandlung stellt den Versuch dar, durch neue instrumentelle Modifikationen des Anlegeprinzips die Zahl der Kristallwinkel-Meßapparate zu ergänzen. Hierbei ist der immer in irgend einer Form notwendige Kontakt zwischen Instrument und Kristallelement teils ein substanzieller, mechanischer, teils ein übertragener, optischer, ohne direkt in das Gebiet der Reflexionsgoniometer einzugreifen, deren Konstruktionsprinzip auf einem rein physikalischen, gleichsam ideellen Kontakt beruht.

Die Gesetze der Lichtreflexion werden allerdings beim Spiegelgoniometer ausgewertet, jedoch nicht wie beim Reflexionsgoniometer durch Kristallflächenspiegelung im Sinne des Kontaktes einer optischen Schere mit den Kristallelementen, sondern durch künstliche Spiegelung für Zwecke der Justierung.

Es erscheint am Platze, die Genese der Ideen für die Konstruktion der verschiedenen Modifikationen kurz darzustellen.

Die Anregung zu den Ideen erhielt der Verfasser im allgemeinen durch die Vorlesungen seines hochverehrten Lehrers, Herrn Dr. Alois Cathrein, o. ö. Professor an der Universität Innsbruck, über Kristallometrie

(Messung, Berechnung, Zeichnung) und durch die im Zusammenhang mit den Kollegien erfolgten entwicklungsgeschichtlichen Demonstrationen der einzelnen Anlegegoniometer.

Den speziellen Anstoß gab eine von Herrn Professor Dr. Cathrein erhaltene Aufgabe für das Praktikum in dem von ihm geleiteten mineralogisch-petrographischen Institut. Gegenstand dieser Aufgabe war das Studium des zweikreisigen Fühlhebelgoniometers nach V. Goldschmidt (ausgeführt vom Mechaniker P. Stoë, Heidelberg) und die Messung eines Kristalls mit demselben.

Beim Gebrauch dieses Apparates, welcher allerdings mehr Modellcharakter hatte, ergaben sich Schwierigkeiten bei der Herstellung des Kontaktes des im Vertikalkreis angebrachten Fühlhebels mit der Kristallfläche, speziell hinsichtlich der nur von Hand aus möglichen Einstellung des Backens auf dem Vertikalkreis und des radiär in einer Hülse verschiebbaren Fühlhebels. Ein Ersatz der Handbewegung durch solche mit Schrauben erschien wünschenswert; da die Schraubenbewegung konstruktiv leichter längs eines geraden Stabes ausführbar ist, dachte der Verfasser statt der Bogenmessung besser die lineare Messung anzuwenden.

Unter dem nachwirkenden Einfluß der Ausführlichkeit, mit welcher im Kolleg über Kristallometrie die Bedeutung der Dreieckslegung hervorgehoben wurde, entstand im Zusammenhang mit diesen Erwägungen die Idee, die zur eindeutigen Bestimmung des rechtwinkeligen Messungs- zugleich Rechnungsdreiecks erforderlichen Elemente linear zu ermitteln, das Dreieck durch das Lineargoniometer gleichsam reell darzustellen.

Mitbestimmend für diese Idee waren die Erfahrungen bei Terrainaufnahmsarbeiten, welche der Verfasser zu Beginn seiner technisch-militärischen Laufbahn praktisch durchführte; auch dort handelte es sich um die Feststellung der Neigung von Flächen gegeneinander, speziell bei der Schichtenaufnahme um die Ermittlung der verschiedenen Flächenneigungen zur »horizontalen« Orientierungsfläche bei konstanter Schichtenhöhe. Der nähere Zusammenhang dieser Messungs- und graphischen Darstellungsart mit der Dreieckslegung bei der Messung und Zeichnung von Kristallformen ergibt sich aus den Erörterungen im Kapitel über das Lineargoniometer.

Durch den Rat des Herrn Professors Dr. Cathrein ermutigt, die noch nicht realisierte Idee weiter zu verfolgen, hat der Verfasser versucht, dieselbe in eine konkrete Form zu bringen.

Bei der Beschäftigung damit kam dem Verfasser in Rückerinnerung an die erwähnten Terrainaufnahmen der Gedanke, das dort zur Messung von Winkeln in der »Horizontalebene« verwendete Diopterlineal für die Messung von Kristallwinkeln zu modifizieren bzw. zu adaptieren; so entstand die Konstruktion des Dioptergoniometers.

In den Kollegien über Kristallometrie wurde die Hauptforderung einer möglichst fehlerfreien Kristallwinkelmessung, d. i. neben einer richtigen Zentrierung eine tunlichst sichere Justierung der Messungsebene wiederholt betont, an den verschiedenen Typen der Makro-Anlegegoniometer demonstriert und hierbei hervorgehoben, daß die Schneiden der Scherenschenkel für eine gute Justierung nicht günstig sind. Dadurch wurde der Verfasser veranlaßt, auf Mittel zu sinnen, welche die senkrechte Einstellung der Messungsebene auf den Kristallelementen zur Entlastung des Auges instrumentell er-

möglichen, statt sie von Hand aus nach dem Augenmaß wie bei den bisherigen Makro-Anlegegoniometern durchführen zu müssen.

Dieses Bestreben führte zu den Ideen für das Flächen-, Lot-, Libellen- und Spiegelgoniometer; in welcher Weise diese Apparate einer Erleichterung und Verbesserung der Justierung Rechnung tragen, wird bei der Besprechung der Konstruktion derselben näher ausgeführt.

Die in den Konstruktionen zum Ausdruck gebrachten Gedanken mögen auf den ersten Blick vielleicht als zu einfach erscheinen, um Gegenstand einer wissenschaftlichen Abhandlung sein zu können; doch glaubt der Verfasser gerade in der praktischen Auswertung von Ideen, die den Charakter der Einfachheit wahren, einen Fortschritt erblicken zu dürfen.

Im Zusammenhang mit der genetischen Entwicklung der Ideen für die einzelnen Apparate sei hervorgehoben, daß die weit zurückreichende einschlägige, in der Einleitung verzeichnete Literatur die vom Verfasser entwickelten Konstruktionsprinzipien für die Kristallwinkelmessung nicht enthält. Auf Anraten des Herrn Professors Dr. Cathrein hat der Verfasser die Literatur erst nach Entwicklung und vor Veröffentlichung seiner Ideen durchgesehen, um im weiteren Ausbau seiner ursprünglichen Gedanken nicht beeinflußt zu werden.

Das Diopter- und Spiegelgoniometer zeigt eine sehr geringe Berührung mit ähnlichen in der Literatur erschienenen Ideen, doch darf der Verfasser ruhigen Gewissens betonen, daß diese gegenseitige Ideenberührung von ihm erst festgestellt wurde, nachdem die Apparate auf Grund eigener Pläne in den Erstlingsmodellen fertiggestellt waren. Die Detailbeschreibung dieses Ideenkontaktes erfolgt in den Kapiteln über diese Goniometer, wobei sich ergeben wird, daß sich die Auswertung ähnlich erscheinender Ideen durch den Verfasser von der bisherigen beträchtlich unterscheidet.

Als wesentlich neu kann der Versuch bezeichnet werden, lineare statt der angularen Dimensionen zur Kristallwinkelmessung zu verwenden, weiterhin der Gedanke, Lot und Libelle in den Dienst dieser Arbeit zu stellen.

Der Stoff der vorliegenden Abhandlung ist im Großen folgend gruppiert:

Der Besprechung der einzelnen Apparate wird eine Einleitung vorausgeschickt, welche die Hauptgrundsätze der Kristallwinkelmessung und der Konstruktion von Apparaten hierfür, als für alle Apparate gültig, kurz zusammenfaßt, um eine Wiederholung in den Kapiteln über die verschiedenen Goniometer zu vermeiden. Diese Zusammenfassung erfolgt wesentlich auf Grund der einschlägigen Vorlesungen des Herrn Professors Dr. Cathrein.

Den Hauptgegenstand bildet die Erörterung der einzelnen Apparate in getrennten Kapiteln; jedes dieser Kapitel wird — entsprechend den in den Kollegien über Kristallometrie vorgetragenen Hauptgesichtspunkten — enthalten: Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips, instrumentelle Ausführung und Handhabung, Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben (Messung, Berechnung, Zeichnung).

Die Reihenfolge, in der die einzelnen Apparate besprochen werden, ist begründet durch den Zusammenhang ihrer Konstruktionsprinzipien und entspricht innerhalb dieses Zusammenhanges dem Grundsatz, das Einfachere dem Komplexeren voranzuschicken.

Im Schlußwort sind die wesentlichen Merkmale der einzelnen Apparate übersichtlich und vergleichend zusammengefaßt.

Bei dem spezifischen Gegenstand der Abhandlung war das Bestreben naheliegend, die schriftlichen Ausführungen außer durch schematische Zeichnungen noch durch fertige Konstruktionen aller Goniometer zu vervollständigen.

Hierbei beabsichtigte der Verfasser, jeden der Apparate vollkommen gebrauchsfähig darzustellen, und er scheute weder Zeit, Mühe noch Kosten, diese Absicht bei den verschiedensten mechanischen Fachleuten zu realisieren. Die personellen und materiellen Hemmungen der Nachkriegszeit machten sich leider auch diesem festen Bestreben gegenüber geltend; nicht etwa, daß die provisorischen, aus einfachstem Material fertiggestellten Erstlingsmodelle der Apparate vielleicht infolge von Konstruktionsmängeln praktisch nicht in Metall hätten ausgeführt werden können, sondern lediglich die allgemeinen Arbeitsverhältnisse machten es trotz Energie und Konsequenz unmöglich, die Apparate, mit Ausnahme des Modells für das Leargoniometer, von einem Mechaniker ausgeführt zu erhalten.

Durch mehrfache Versprechungen wiederholt auf die Fertigstellung vertröstet, zu der es jedoch nach langem Warten nicht kam, entschloß sich der Verfasser, die Apparate in geeigneter Modellform (aus Erlenholz) selbst herzustellen und nur jene Arbeiten von Professionisten ausführen zu lassen, für welche er sich die Werkzeuge nicht beschaffen konnte.

Immerhin dürften diese, wenn auch nicht vollkommen kunstgerechten Modelle die tatsächliche Vornahme von Messungen ermöglichen; sie liefern den Beweis, daß die Ideen sich realisieren lassen. Die angefertigten 11 Modelle befinden sich beim Verfasser (derzeit wohnhaft Asch in Böhmen) und werden auf Wunsch gerne zur Ansicht zur Verfügung gestellt.

Die definitive Konstruktion der Apparate, speziell jener für Mikromessungen, kann natürlich nur Sache einer Fabrik sein, welche für Präzisionsmechanik eingerichtet ist.

Die eventuelle Erzeugung der hier behandelten Apparate bleibt an die Zustimmung des Verfassers gebunden.

Entstehen und Reifen der Ideen zur vorliegenden Abhandlung geschah unter dem wissenschaftlichen Einfluß und durch die günstige Beurteilung des ersten Gedankens seitens meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Cathrein, welcher mich unter Aufwand von viel Zeit und Mühe durch eingehende Kritik des ersten Entwurfes, dann bei der Ausfeilung der schriftlichen Darstellung sowie der Konstruktion der primären Modelle in gütigster, fürsorglichster Weise unterstützte, mir viele, für die Arbeit wertvolle Winke gab und mir in bereitwilligster Weise Einblick in die verfügbare einschlägige Literatur des von ihm geleiteten Institutes gewährte.

Die gegebene Möglichkeit des geistigen Kontaktes mit dem Lehrer und des mündlichen Gedankenaustausches förderte vorliegende Arbeit wesentlich.

Für diese wissenschaftliche Betreuung und besondere Mühewaltung in ergebenster Weise zu danken, ist nicht bloß meine, mir vollbewußte Schülerpflicht, sondern auch mein aufrichtiges, lebhaftes Bedürfnis[1]).

---

1) Vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1921 abgeschlossen und deren Auf nahme in die »Zeitschrift für Kristallographie« vom Herausgeber derselben im Dezember 1921 zugesagt. Lediglich Kampf um wirtschaftliche Existenz und Krankheit des Verfassers haben die Drucklegung verzögert, da zur Verminderung der Druckkosten formelle Änderungen (Ersatz der Farben in den Figuren usw.) nötig waren.

Einleitung.

Mathematisch-kristallographische Hauptgrundsätze jeder Kristallwinkelmessung.

Im Wesen handelt es sich bei dieser Messung darum, den Unterschied der Lage einer Fläche gegenüber einer zweiten oder beider Flächen gegen eine konstante Orientierungsfläche festzustellen. Unter einer solchen Orientierungsfläche wird irgend eine in der Zone der Schwerkraftrichtung gelegene oder die wasserrechte Ebene verstanden (Näheres hierüber siehe im Kapitel über das Lot- und Libellengoniometer).

Der von zwei zueinander geneigten Flächen gebildete Kantenwinkel muß in einer Ebene gemessen werden, welche senkrecht steht zu diesen Flächen und zu deren Schnittlinie, der Kante. Dieses Prinzip ist eine unerläßliche Forderung, unumstößlich, nicht modifizierbar.

Die Messungsebene bzw. -kante soll möglichst rationell, d. h. im Einklang mit den kristallographischen Verhältnissen (Lage der Symmetrieelemente) gewählt werden; schon bei dieser Wahl selbst, nicht bloß bei der Aufteilung der Messungsebene ist auf die nachfolgende Berechnung tunlichst Bedacht zu nehmen.

Messungs- und Rechnungsebene sollen womöglich zusammenfallen.

Das durch die beiden Trassen der Messungsebene auf den zu messenden Flächen und durch eine kristallographische Achse gebildete Dreieck soll tunlichst unmittelbar ein rechtwinkeliges sein, andernfalls muß das Rechnungsdreieck durch rationelle Aufteilung der Messungsebene gewonnen werden.

Die möglichste Einführung des rechtwinkeligen Dreiecks für die Messung und Berechnung ist geboten, weil dieses Dreieck im Kristallreich infolge des Überwiegens der orthotypen Kristallachsen das häufigste und in der Rechnung das einfachste ist.

Die Konstruktion der Kristallwinkel-Meßapparate soll daher der Dreiecksmessung Rechnung tragen, welche auf ein rechtwinkeliges Dreieck hinzielt.

Bei den Goniometern, welche auf dem Drehungsprinzip beruhen, soll tunlichst wenig von 360° gedreht werden.

Gestattet ein Goniometer auch die Feststellung des Parallelismus von Kanten, also die Zonenmessung, so bedeutet dies einen Vorzug für das Instrument, da durch die Zonenmessung angulare Messungen erspart werden können.

Aus diesen Forderungen der Messung ergeben sich als unerläßliche Hauptteile jedes Kristallwinkel-Meßapparates folgende:

Die Messungs- (Berührungs-) und Ableseschenkel der Schere müssen in irgend einer Form gegeben sein.

Die Größe der Öffnung der Messungsschenkel soll auf einem Teilkreis abgelesen werden können.

Der Scheitel des Winkels der Messungsschenkel muß, wenn es sich nicht speziell um die Messung einer Luftkante handelt, in innigen Kontakt mit der zu bestimmenden Kante gebracht, d. h. zentriert werden können. Für die Zentrierung einer Luftkante ist ein vollständiger, möglichst ausgedehnter Kontakt der Scherenschenkel in ihrer Längsrichtung mit den zugehörigen Kristallflächen erforderlich.

Die Ebene der Messungsschenkel, also die Scherenebene, soll möglichst genau in der richtigen Lage der Messungsebene fixiert, d. h. justiert werden können.

In welcher Weise diese Forderungen durch die behandelten Konstruktionen erfüllt bzw. in welcher Art bei denselben die unerläßlichen Hauptteile modifiziert, metamorphosiert werden, wird in dem jedem einzelnen Instrument gewidmeten Kapitel erörtert.

Für alle Apparate gilt als Hauptkonstruktionsziel, statt der schmalen, fast kantenartigen, schneidigen Berührungsflächen der Messungsschenkel bei den bisherigen Makro-Kontaktgoniometern in der Querschnittsrichtung dieser Schenkel breitere Anlegeflächen zu schaffen, um eine tunlichst sichere Justierung zu gewährleisten.

Bei jedem vorgeführten Goniometer soll auch untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen dasselbe für Mikromessungen geeignet gemacht werden kann.

Die Ausstattung der Apparate mit Lupen für genaue Ablesung der Nonien, eventuell mit Blenden zur Abhaltung des direkten Lichtes und Verhinderung des Reflexes der Teilung, gilt für alle Apparate, wird daher nicht bei jedem einzelnen erwähnt.

Die Unterlagen (Kristalltische), auf welchen der Kristall mit Wachs befestigt werden soll, werden wie eine Feile rauh gemacht (Leiß, Seite 112, Beschreibung des Fühlhebelgoniometers nach R. Fueß mit den Verbesserungen von P. Groth).

Die Prüfung des Kontaktes zwischen Kristallfläche und Meßapparat durch Visieren ist für das Auge leichter bei Verwendung von Papierflächen als Hintergrund, deren Farbe jener des Kristalls tunlichst entgegengesetzt ist.

Auch empfiehlt es sich, mit einem Auge zu visieren. Eine einfache Unterlage für das Goniometer auf dem Arbeitstisch soll das bequemere Visieren in Aughöhe ermöglichen.

Zur Kontrolle, in welchem Maße den Ideen und Konstruktionen des Verfassers der Charakter der Neuheit zukommt, wurde folgende Literatur durchgesehen:

Naumann, C. F., Lehrbuch der reinen und angewandten Kristallographie (1830).
Naumann, C. F., Anfangsgründe der Kristallographie (1854).
Senft, F., Synopsis der Mineralogie und Geognosie (1875).
Tschermak, G., Lehrbuch der Mineralogie (1915).
Klockmann, F., Lehrbuch der Mineralogie (1912).
Groth, P., Physikalische Kristallographie (1905).
Liebisch, Th., Grundriß der physikalischen Kristallographie (1896).
Linck, G., Grundriß der Kristallographie (1913).
Viola, C. M., Grundzüge der Kristallographie (1904).
Klein, C, Einleitung in die Kristallberechnung (1876).
Klein, C., Das Kristallpolymeter, ein Instrument für kristallographisch-optische Untersuchungen (Sitzungsbericht der kgl. preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1900, XVIII).
Rosenbusch, H. und Wülfing, E. A., Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, 1. Hälfte, allgemeiner Teil (1904).
Miers, Henry A., Mineralogy — An Introduction of the scientific study of minerals (1902).
Goßner, B., Kristallberechnung und Kristallzeichnung (1914).
Leiß, C., Die optischen Instrumente der Firma R. Fueß, deren Beschreibung, Justierung und Anwendung (1899).
Fueß, R., Krantz F., Kataloge dieser Firmen.
Grens, Neues Journal der Physik — Vollständiges Register (1800).
Gilberts Annalen der Physik, sämtliche Namens- und Sachregister von 1799 an; Band 37 (1811), 40 (1812), 49 (1813), 66 (1820), 71 (1822).
Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie, sämtliche Namens- und Sachregister (von 1845 an); Band 2 (1824), 9 (1827), 27 (1833), 75 (1848), 97 (1856), 107 (1859), 132 (1867), 144 (1872).
Kenngott, G. A., Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen (1844—1869).
Jahrbuch der geologischen Reichsanstalt Wien, Jahrgang 1884.
Repertorium der mineralogischen und kristallographischen Literatur, 1885—1902.
Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, Generalregister zu Band 1—40 (1886—1910); Autoren- und Sachregister zu Band 1—50 (v. Erich Kaiser 1913, 1915); Band 1, 4, 6, 10, 12, 17, 18, 22, 25, 29, 31, 32, 37, 39, 47.
Goldschmidt, V., Separatabdrucke in der Zeitschrift für Kristallographie.
Zeitschrift für Instrumentenkunde, Generalregister für die Jahrgänge 1881—1910; Band 13, 21.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Repertorium für 1870—1909; Jahrgang 1879, 1890, 1892, 1893, 1894, 1899, 1901, 1904.
Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Jahrgang 1904.

Das Lineargoniometer.

Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips.

Ein Kristall liege mit der Fläche R (Fig. 1)[1]) des zu messenden spitzen Kantenwinkels α auf einer ebenen Unterlage U.

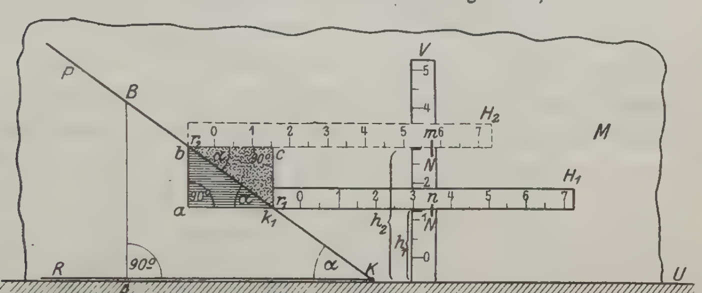
1) Die Figuren mußten zur Verminderung der Druckkosten von der ursprünglichen Tafelzeichnung in den Text übertragen werden.

Das rechtwinkelige Dreieck AKB ist das ideelle Messungsdreieck in der Messungsebene M für den $\measuredangle\, \alpha$; dessen Kantenlinie erscheint als Punkt K.

Die Größe dieses Winkels kann durch Bogengrade oder durch Verhältniszahlen linearer Strecken ausgedrückt werden.

Der Versuch, Bogendimensionen durch lineare Dimensionen zu ersetzen, dürfte im ersten Moment befremden, doch geben die trigonometrischen

Fig. 1 (Schnitt nach der Messungsebene).



Funktionen solche Verhältniszahlen von Strecken, welche das Winkelmaß eindeutig bestimmen. **cotg**[1] $\alpha = \frac{AK}{AB}$ oder im ähnlichen, schraffierten Messungsdreieck $= \frac{ak}{ab}$; ist $ab = 1$, z. B. 1 cm, so gibt die mit der gleichen Einheit gemessene Längendimension ak direkt die zum $\measuredangle\, \alpha$ gehörende **cotg** an. Durch Aufsuchen dieser Zahl in einer **cotg**-Tafel (ohne Logarithmen) erhalten wir die Größe des $\measuredangle\, \alpha$.

Zur Messung der Länge ak ist statt des ideellen (schraffierten) ein instrumentelles Messungsdreieck (punktiert) nötig.

Senkrecht auf der Unterlage U sei in der Messungsebene M rechts vom Kristall ein Längenmaßstab V von der Form eines rechtwinkeligen Parallelepipeds fixiert; dessen Teilstriche sind parallel zur Unterlage U. In dieser Richtung sei ein gleicher Maßstab $\boldsymbol{H_1}$ rechts—links verschiebbar; seine Teilstriche sind senkrecht zur Unterlage U.

Die untere Kante $\boldsymbol{r_1}$ dieses Maßstabes kann soweit nach links verschoben werden, daß sie die Kristallfläche P im Punkte k berührt; wir nennen diese Kante die »Fühlkante«.

Ist der Maßstab $\boldsymbol{H_1}$ außerdem längs des Maßstabes V senkrecht zur Unterlage U derart verschiebbar, daß er seine parallele Lage zu letzterer beibehält, so kann die Fühlkante $r_2 (= r_1)$ in der Lage $\boldsymbol{H_2} (= H_1)$

1) tg α wurde aus Gründen mechanischer Vereinfachung nicht gewählt.

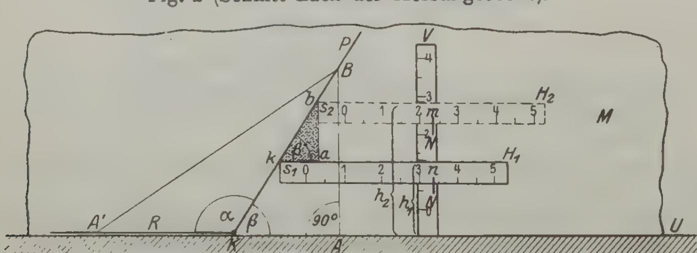
die Kristallfläche P im Punkte b berühren. Dadurch wird die Strecke $r_1 r_2 = kb$, d. i. die Hypothenuse des schraffierten Messungsdreiecks instrumentell realisiert.

Infolge Kongruenz des schraffierten und punktierten Dreiecks ist die als Einheit [1 cm][1]) angenommene Kathete $\boldsymbol{ab} = kc$; diese Einheit entspricht der Differenz der beiden Ablesungen $(h_2 - h_1)$ auf dem Maßstab V.

Die zweite Kathete $\boldsymbol{ak}$ ist gleich bc, d. h. dem Maß der Verschiebung des horizontalen Stabes nach links in seiner Kontaktlage H_2. Dieses Maß ist gegeben durch die Differenz der beiden Ablesungen $\boldsymbol{m}$ und $\boldsymbol{n}$ in den Lagen H_1 und H_2 mit Beziehung auf eine Marke N am vertikalen Stab V; daher ist $\mathbf{cotg}\ \alpha = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{n}$.

Bei einem stumpfen Kantenwinkel α (Fig. 2) gibt es nur für dessen Supplementwinkel β ein rechtwinkeliges ideelles Messungs-

Fig. 2 (Schnitt nach der Messungsebene).



dreieck AKB; diesem entspricht das punktierte instrumentelle Messungsdreieck $\boldsymbol{akb}$, in welchem $\mathbf{cotg}\ \beta = ak = \boldsymbol{n} - \boldsymbol{m}$ ist.

Im Vergleiche zum Vorgang bei der Messung eines spitzen Winkels berührt hier natürlich die linke obere Kante $s_1 (s_2)$ statt der unteren Kante $r_1 (r_2)$ die Kristallfläche P.

Da der Stab H_1 für die zweite Kontaktlage H_2 statt nach links nach rechts verschoben werden muß, ist $\boldsymbol{m}$ kleiner als $\boldsymbol{n}$; bei einem spitzen Winkel ist dieses Größenverhältnis umgekehrt.

Es läßt sich also schon durch den Vergleich der beiden Ablesungen feststellen, ob ein spitzer Winkel (obere Ablesung größer als untere) oder ein stumpfer Winkel (obere Ablesung kleiner als untere) vorliegt.

$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{n}$ zeigt einen Kantenwinkel von 90° an.

Ist $(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{n})$ oder $(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m})$ gleich der angenommenen Einheit $(h_2 - h_1)$, so ist der $\sphericalangle\, \alpha = 45°$ bzw. 135°.

Der Kontakt ist einerseits ein vollkommen planimetrischer durch die Unterlage U mit der Kristallfläche R, anderseits ein doppelt linearer

---

[1]) In Fig. 1 ist dieses Maß aus Gründen der Deutlichkeit nicht genau eingehalten.

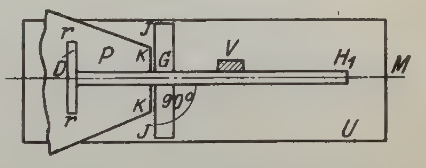
durch die Kante $r_1 (r_2)$ des zu dieser Unterlage parallelen Maßstabes in seinen zwei Kontaktlagen.

Durch die beiden linearen Kontakte ist eine mit der Fläche P gleich gerichtete Ebene bestimmt. Je länger diese Kanten sind, umso sicherer ist der Kontakt, umso genauer ist die Lage dieser Ebene fixiert.

Die Unterlage U hat somit die Rolle eines fixen, planimetrischen Messungsschenkels; die beiden mit dieser Unterlage durch doppelte Rechtwinkeligkeit (V H_1 U) verbundenen Maßstäbe fungieren als bewegliche lineare Messungsschenkel, sodaß wir bei diesem Goniometer drei Messungsschenkel haben: einen fixen planimetrischen, zwei bewegliche lineare. Die beiden letzteren stellen die Katheten des instrumentellen, rechtwinkeligen Messungsdreiecks (punktiert) vor und sind gleichzeitig Ablesungsschenkel.

Die Goniometerschere ist also hier zu einer halb fixen, planimetrischen und halb beweglichen, linearen Dreiecksschere modifiziert. Die Scherenebene ist mit der Limbusebene vereinigt; zwei durch Rechtwinkeligkeit gebundene Maßstäbe ersetzen den Limbus, dessen Ebene fix und dessen Gradeinteilung gleichsam aufgelöst ist in zwei linear geteilte, zueinander senkrechte Gerade, die vom Scheitel c (Fig. 1) des rechtwinkeligen Messungsdreiecks (punktiert) ausgehen.

Fig. 3 (Draufsicht).



Die Ebene der Stäbe ist das wahrnehmbare Vorbild der unsichtbaren, ideellen, mathematischen, internen Messungs-(Rechnungs-)ebene M; die Stäbe samt Fühlkanten r_1—r_2 stellen materiell, mechanisch die Elemente des Messungs-(Rechnungs-)dreiecks vor.

Eine Zentrierung ist bei diesem Konstruktionsprinzip nicht in der Art nötig wie beim gewöhnlichen Anlegegoniometer; bei diesem muß auch der Scheitel des von den Messungsschenkeln gebildeten Winkels die Kantenlinie K berühren, wenn nicht speziell Luftkanten zu messen sind.

Durch die instrumentelle Rechtwinkeligkeit der Schenkel des Linear-Goniometers wird die Zentrierarbeit auf den Kontakt längs der Flächen R und P beschränkt; je genauer diese Berührung ist, umso richtiger ist das Messungsresultat.

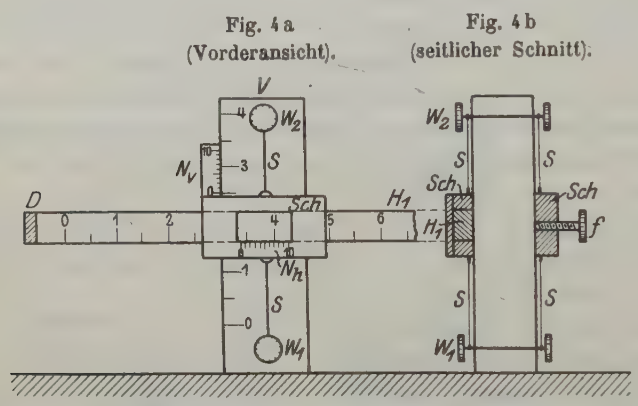
Zur Justierung muß die Kantenlinie KK (Fig. 3) auf der Unterlage U in einfacher Weise so fixiert werden können, daß sie auf der Messungsebene M, d. i. die Ebene des Maßstabsystems senkrecht steht.

Instrumentelle Ausführung und Handhabung.

Das rechtwinkelige Linear-Maßstabsystem wird aus praktischen Handhabungsgründen auf der rechten Hälfte der ebenen Unterlagsplatte U angeordnet.

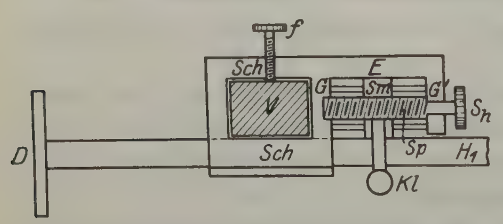
Zur mechanischen Fixierung der Justierkante JJ (Fig. 3) ist eine Leiste G von rechtwinkelig-parallelepipedischer Form senkrecht zur Trasse der Ebene M auf der Platte U links vom Maßstabsystem befestigt.

Fig. 4a (Vorderansicht). Fig. 4b (seitlicher Schnitt).



Die Drehbolzen W_1, W_2 sind beiderseits des Stabes V durch starke Fäden oder dünne, biegsame Drähte S mit dem Schlitten Sch verbunden.


Fig. 4c (Draufsicht mit Mikrometer).



Ansatz E enthält die Lager G, G' für die Schraubenspindel S_p der Mikroschraube S_h. Die Schraubenmutter S_m trägt eine Klemmvorrichtung Kl, welche den Stab H_1 nach durchgeführter grober Bewegung mit dem Mikrometerwerk verbindet.

Die für den Maßstab H_1 geforderte doppelte Beweglichkeit (parallel und senkrecht zur Platte U) bedingt eine kreuzschlittenartige Verbindung der beiden Stäbe. Der fixe vertikale Stab V führt den Rahmenschlitten **Sch** (Fig. 4a, b, c), in welchem der Stab H_1 links-rechts verschoben werden kann.

Die Bewegung dieses Maßstabes sowie des Schlittens Sch erfolgt zunächst von Hand aus.

Die Arretierungsschraube f (Fig. 4b, c) hält den Schlitten in der ihm jeweils gegebenen Höhenlage; die Höheneinstellung muß natürlich dem Anlegen der Fühlkante vorangehen.

Für feinere Einstellung wird der horizontale Stab $\boldsymbol{H}_1$ mit einer Mikrometerschraube S_h nach Fig. 4c verbunden.

Die Feinstellung des Schlittens *Sch* am vertikalen Stab $\boldsymbol{V}$ wird in einfacher Weise durch die Drehbolzen W_1, W_2 (Fig. 4a, b) bewirkt.

Die lineare Teilung der Maßstäbe enthält cm und mm.

Der Nonius N_h (Fig. 4a) mit der Angabe $\frac{1}{10}$ ermöglicht Ablesungen von 0,01 cm. Diese Unterteilung reicht bei der Hauptwinkelgruppe zwischen 60° und 120°, um die es sich im Kristallreich meistens handelt, für die Bestimmung von Winkeldifferenzen bis 30′; bei einer Angabe von $\frac{1}{20}$ können 0,005 cm abgelesen, dadurch Differenzen von 20′ bestimmt werden. Für die übrigen Winkelgruppen ist die Genauigkeit eine größere, da deren cotg-Werte infolge Konvergenz zu ∞ immer größere Differenzen aufweisen.

Eine Teilung des Kopfumfanges der Mikrometerschraube $\boldsymbol{S_h}$ Fig. 4c) in 100 Teile gestattet bei einer Schraubenganghöhe von 1 mm mit Hilfe einer an der äußeren (rechten) Seite des Lagers G' angebrachten Marke das Ablesen von 0,001 cm, wodurch für die Hauptwinkelgruppe Differenzen von 2′ bis 4′ bestimmt werden können.

Für die Ablesung am Maßstab V dient der Nonius $\boldsymbol{N_V}$ (Fig. 4a) mit einer Angabe von $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$.

Die Lage der Nullstriche wird entsprechend der gewöhnlichen Beschreibung von Linearmaßstäben zweckmäßig auf H_1 links, auf V unten gewählt, könnte aber auch entgegengesetzt sein.

Diese Lage auf H_1 ist gemäß den Darlegungen auf Seite 282 bei der Unterscheidung zu beachten, ob der Kantenwinkel größer oder kleiner als 90° ist.

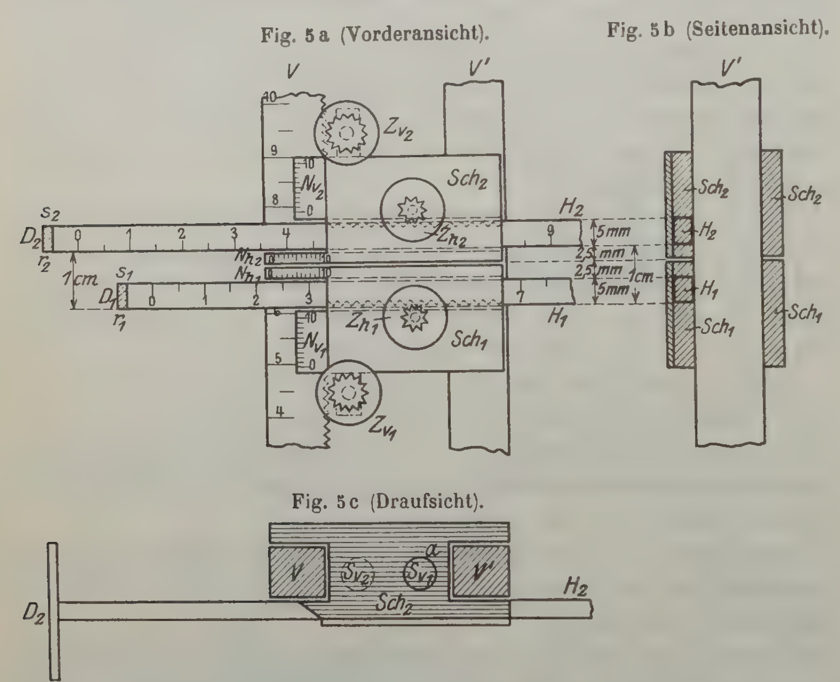
Die möglichst lange Fühlkante $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}$ (Fig. 3) ist instrumentell durch einen zum Stab H_1 senkrechten, zur Unterlagsplatte U parallelen Querarm $\boldsymbol{D}$ (Fig. 3, 4a) von parallelepipedischer Form gegeben.

Für die Messung wird der Kristall nach Auflegen mit einer Fläche (R, Fig. 3) auf die Platte U links von der Justierleiste $\boldsymbol{G}$ derart mit Wachs fixiert, daß die Kantenlinie KK oder bei stumpfen Winkeln der unterste Teil der Fläche P diese Leiste vollkommen berührt.

Die Notwendigkeit, den Maßstab H_1 in die ober- oder unterhalb befindliche Lage H_2 zu bringen, legt den Gedanken nahe, für jede dieser Lagen einen eigenen Maßstab zu verwenden, also ein System mit zwei horizontalen Stäben zu konstruieren (Fig. 5a, b, c).

Der zweite Maßstab $\boldsymbol{H}_2$ bedingt auch einen zweiten Schlitten $\boldsymbol{Sch}_2$ mit den gleichen Einstell- und Ablese-Vorrichtungen wie beim ersten Schlitten Sch_1. Hierbei ergeben sich einige konstruktive Schwierigkeiten, welche den Apparat komplizieren.

Für die Feinstellung in vertikaler Richtung ist die Rahmenschlittenführung mit Drehbolzen W_1, W_2 und 1 vertikalen Stab V (Fig. 4) nicht anwendbar, weil ein Rahmen nur nach abwärts, der andere nur nach aufwärts gezogen werden könnte. Fig. 5a, b, c zeigt eine geeignete Konstruktion, bei welcher Blockschlittenführung zwischen zwei vertikalen Stäben VV' verwendet wird; die Feinbewegung erfolgt für jeden Schlitten durch eine feingängige Schraube S_{V_1}, S_{V_2} (Fig. 5c)[1].



Die Spindeln der Schrauben S_{V_1}, S_{V_2} haben ein Lager in einem Querriegel, der die oberen Enden der Stäbe V, V' verbindet, das andere Lager in der Unterlagsplatte U. Die Schlitten Sch_1, Sch_2 fungieren als Schraubenmuttern, die sich durch Drehen der Spindeln auf- und abwärts bewegen. Jede Spindel reicht durch beide Schlitten, daher muß der Schlitten Sch_2 eine kreisförmige, glatte Ausnehmung a für die freie Bewegung der Spindel S_{V_1} des Schlittens Sch_1 haben und umgekehrt.

Bei Teilung des Kopfumfanges der Schrauben (Ganghöhe 1 mm) in Hundertstel kann auch in vertikaler Richtung als kleinster Teil 0,001 cm abgelesen werden.

Eine andere Konstruktion wurde nach den Angaben des Verfassers in Metall dargestellt; hierbei werden die Maßstäbe in Zylinderhülsen geführt, wodurch nur 1 vertikaler Stab erforderlich ist.

---

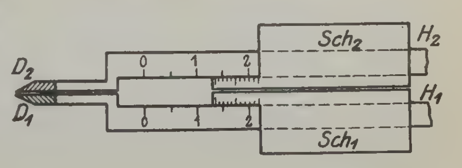
1) Die Feinbewegung könnte auch durch ein Zahnstangengetriebe bewirkt werden und zwar in horizontaler und vertikaler Richtung (Fig. 5a).

Für die grobe Bewegung von Hand aus schleifen die vierkantigen Stäbe in viereckigen Lagern aus Messing, welche ungefähr $\frac{1}{3}$ der Länge des inneren Hülsenraumes einnehmen. Das diesem Messinglager entgegengesetzte Ende jeder Hülse kann durch einen stählernen Klemmbügel mit einer Mikrometerschraube verbunden werden, durch deren Drehung die Feinstellung erzielt wird; als Schraubenspindeln fungieren die Maßstäbe selbst.

Bei der Konstruktion nach Fig. 5 müssen die Schlitten Sch_1 und Sch_2 einander mindestens soweit genähert werden können, daß die beiden unteren (r_1, r_2) oder oberen (s_1, s_2) Fühlkanten in senkrechter Richtung um die Maßeinheit (1 cm) voneinander entfernt sind, um direkt aus der Horizontaldifferenz den Wert für die cotg (ohne Division) ablesen und dadurch die Winkelgröße rascher bestimmen zu können[1]).

Für die Messung kleiner Kristalle kann die Entfernung der beiden Fühlkanten durch Konstruktion der Querarme D_1, D_2 nach Fig. 6 auf Null reduziert werden; dann entfällt auch die Unterscheidung der Fühlkanten eines Querarmes in eine obere und eine untere[2]).

Fig. 6 (Vorderansicht).



Die komplexe Konstruktion mit zwei horizontalen Maßstäben hat folgende wesentliche Vorteile: Die beiden Fühlkanten können während der Messung eines sowie mehrerer Kantenwinkel im gleich hohen Abstand der Maßeinheit (1 cm) bleiben, müssen daher zum Kontakt mit der Kristallfläche nur horizontal verschoben werden. Dieser Kontakt kann auch nach der Ablesung nochmals ohne weitere Verschiebungen überprüft werden, dabei sind die Ablesungen immer vor Augen.

Bei gleich lang konstruierten Maßstäben kommt schon an den rechten oder linken Enden derselben ohne Ablesung die Größe des Winkels insoweit zum Ausdruck, als die gegenseitige Lage dieser Enden spitze von stumpfen oder rechten Winkeln unterscheiden läßt.

Die Sicherheit des Messungsresultates wird erhöht durch Messungen in verschiedenen Höhenlagen, also an mehreren Stellen der Kristallfläche und Berechnung eines Mittelwertes aus den dadurch gewonnenen linearen Dimensionen. Hierfür ist es zweckmäßig, soweit es die Größe

---

1) Die entsprechenden Dimensionen für die Schlittenführung der horizontalen Stäbe sind aus Fig. 5 a, b ersichtlich.

2) Für das Lineargoniometer mit 1 horizontalen Stabe (Fig. 4) ist diese Formänderung des Querarmes nicht nötig, um Kristalle messen zu können, welche die Einstellung auf eine kleinere Höhenkathete (*kc* Fig. 1) als 1 cm erfordern.

des Kristalls gestattet, ganze Vielfache der Maßeinheit als Differenz der Höhenlagen zu wählen, da sich dann der Zahlenwert für die cotg einfacher bestimmen läßt. Die Fühlkanten des Lineargoniometers können dabei eventuellen Unregelmäßigkeiten der Kristallflächen leichter ausweichen als die Messungsschenkel des gewöhnlichen Anlegegoniometers.

Die instrumentelle Rechtwinkeligkeit kann mittels einer parallelflächigen, auf die Unterlagsplatte U gelegten Kristallform geprüft werden. Hierzu wird die untere Seite des Querarmes D (Fig. 4a) und des Stabes H_1 mit der oberen Gegenfläche des Kristalls in Kontakt gebracht; zeigt sich volle Konkordanz der Flächenlage, so ist die erforderliche Rechtwinkeligkeit zwischen Maßstabsystem und Platte U gegeben.

Das Konstruktionsprinzip des Lineargoniometers mit »Fühlkante« ist vollkommen abweichend von dem des »Fühlhebelgoniometers nach R. Fueß mit den Verbesserungen von P. Groth[1]). Dieses Goniometer mißt mit Bogendimensionen und verwendet als Hilfsmittel für das Zentrieren und Justieren ein Fühlhebelsystem.

Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben.

Messung.

Das Lineargoniometer ermöglicht bei Kantenwinkeln unter 90° die Bestimmung des wahren, bei jenen über 90° die Messung des Supplementwinkels; die Verzerrung von Kristallformen ist hierbei ohne Einfluß, da Flächenneigungen und nicht die Längen von Kantenlinien gemessen werden, wie die Bezeichnung »Linear« vermuten lassen könnte.

Luftkanten können gemessen werden, wenn die Entkantungsfläche zur Zone der abgestumpften Kante gehört; eine der neuen Kanten (Richtung der Zonenachse) wird als Justierkante verwendet. Im Gegenfalle wird die Luftkante aus den beiden direkt meßbaren Kantenwinkeln in einfacher Weise berechnet, welche die Entkantungsfläche mit den Flächen der Luftkante bildet.

Nicht möglich ist die Messung eines Flächenwinkels, außer er gehört der Messungsebene an.

Zur Konstatierung eines Zonenverbandes wird mittels einer einfachen Justiervorrichtung[2]) (Kugelgelenk G, Fig. 7) zunächst eine Fläche R_1 (in Fig. 7 nur als Linie sichtbar) senkrecht zur Platte U gestellt; dies ist der Fall, wenn der Kontakt der Breitseite (linken Fläche) des Querarmes $D_{1(2)}$ in den beiden Lagen H_1 und H_2 gleiche Ablesung ($m = n$) ergibt. Die Entfernung dieser Lagen ist nicht an ein bestimmtes Einheitsmaß am Stab V gebunden: sie hängt lediglich von der Ausdehnung der Kristallfläche R_1 in der Richtung senkrecht zur Platte U ab. Die Senkrechtstellung wird umso genauer, je weiter die beiden Lagen voneinander entfernt sind.

---

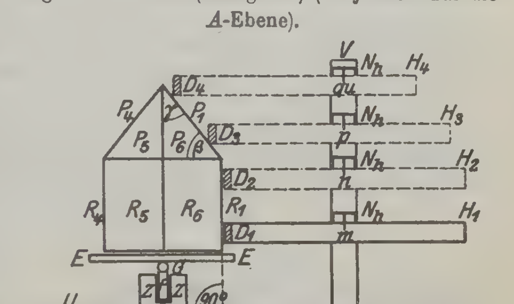
1) C. Leiß, Die optischen Instrumente der Firma Fueß, Seite 212ff.

2) Damit der für die Bestimmung der Kantenwinkel nötige Meßraum auf und über der Platte U wieder freigemacht werden kann, wird die Justiervorrichtung abnehmbar von dieser Platte eingerichtet; hierfür genügen drei Stifte an der Unterseite der Zylinderhülse Z (Fig. 7), welche in drei Öffnungen der Platte U gut passen.

Diese Kontaktprüfung wird in gleicher Weise mit den vermutlich zum Zonenverband gehörenden Flächen (R_6, R_5, R_4 usw.) vorgenommen.

Der Tischfuß F muß hierzu in der Zylinderhülse Z gedreht werden, wobei die Lage des Tisches E, welche er bei Justierung der Fläche R_1 erhalten hat, nicht verändert werden darf. Dies kann einerseits durch vorsichtige Handhabung, anderseits durch Fixierung mittels einer Schraube erreicht werden, welche durch die Schale des Kugelgelenkes G zu dessen Kugel reicht. Vor Ausführung der Drehung muß natürlich der Maßstab H_1 (H_2) etwas nach rechts verschoben werden, um z. B. für den Kontakt der Fläche R_6 die Kante zwischen Fläche R_1 und R_6 am Querarm vorbeidrehen zu können, ohne daß dadurch die Justierungslage der Zone verändert wird.

Fig. 7 $\infty P2 \cdot P2$ (hexagonal) (Projektion auf die A-Ebene).

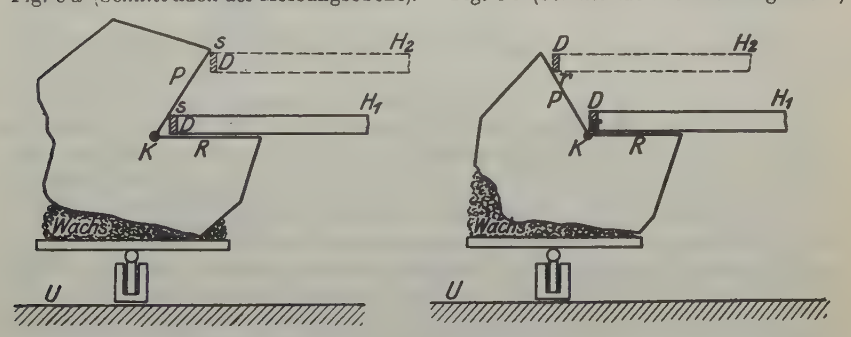


Jene Flächen, bei welchen sich nach Herstellung des doppelten Kontaktes gleiche Ablesung in Lage H_1 und H_2 ergibt, gehören zu einer Zone.

Das Lineargoniometer mit zwei horizontalen Stäben gestattet naturgemäß eine raschere Durchführung der Zonenprüfung.

Im Zusammenhang mit der Konstatierung des Zonenverbandes kann auch festgestellt werden, ob die Flächen P_1, P_6, P_5, P_4 usw. (Fig. 7) unter dem

Fig. 8 a (Schnitt nach der Messungsebene). Fig. 8 b (Schnitt nach der Messungsebene).



gleichen Konvergenzwinkel γ zur justierten Zonenachse geneigt sind. Ergibt die jeweilige Einstellung in der Lage H_3 auf die Flächen P_1, P_6 usw. die gleiche Ablesung p, so bilden diese Flächen infolge der Isokonvergenz einen Gürtel.

Die Bestimmung des Gürtelwinkels in Graden mittels der cotg-Tafeln ist hierfür nicht nötig; es genügt lediglich die Gleichheit der linearen Ablesungen. Der Gürtelwinkel γ selbst ist komplementär zum $\measuredangle \beta$, dessen Größe durch die Kontaktlagen H_3, H_4 bestimmt wird.

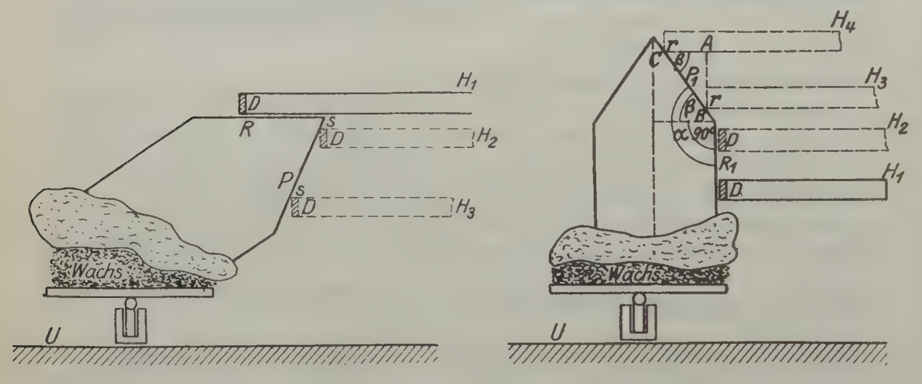
Einspringende spitze Winkel (Fig. 8a) werden ähnlich wie die Supplementwinkel zu ausspringenden stumpfen Winkeln und umgekehrt negative stumpfe Winkel (Fig. 8b) wie positive spitze Winkel gemessen. Eine Fläche (R) des auf dem Justiertisch mit Wachs fixierten Zwillings wird mittels der Unterfläche des Stabes H_1 und des Querarmes D zur Platte U parallel gerichtet.

Durch Kontakt der oberen bzw. unteren Fühlkante (s Fig. 8a, r Fig. 8b) mit der Fläche P wird gleichzeitig die Kante K justiert, welche in diesen Fällen nicht an die Justierleiste gelegt werden kann.

Aufgewachsene Kristalle können ebenfalls nicht an dieser Leiste justiert werden. Bei offenkundig spitzen Kantenwinkeln (Fig. 9a) wird die Parallelstellung einer Fläche (R) zur Platte U und die Justierung der Kante K wie bei der Messung einspringender spitzer Winkel (Fig. 8a) durchgeführt.

Fig. 9a
(Schnitt nach der Messungsebene).

Fig. 9b
$\infty P2 \cdot P2$ (hexagonal) (Schnitt nach der A-Ebene).



Bei stumpfen Kantenwinkeln (Fig. 9b) wird eine Fläche (R) senkrecht zur Platte U gerichtet; der Richtungsvorgang ist gleich jenem bei Justierung einer Fläche zur Ermittlung des Zonenverbandes (Fig. 7). Durch doppelten Kontakt auf der Fläche P_1 wird, wie bei der Bestimmung des Gürtelwinkels γ (Fig. 7), der $\sphericalangle \beta$ gemessen; der wahre Kantenwinkel $\alpha = \beta + 90^\circ$.

Mit dem Lineargoniometer können Kristalle gemessen werden, deren minimale Durchschnittsdimension ungefähr $\frac{1}{2}$ cm beträgt.

Für Mikromessungen kann dieses Goniometer wegen der hierbei schwierigen Fixierung und Justierung nicht adaptiert werden.

Die Oberflächenbeschaffenheit (matt oder glänzend) ist ohne Einfluß auf die Meßbarkeit.

Berechnung.

Die Bedeutung einer rationellen Dreieckslegung bei der Messung und der Gewinnung von spitzen Winkeln sowie eines rechtwinkeligen Dreiecks für die Berechnung wurde in der Einleitung betont.

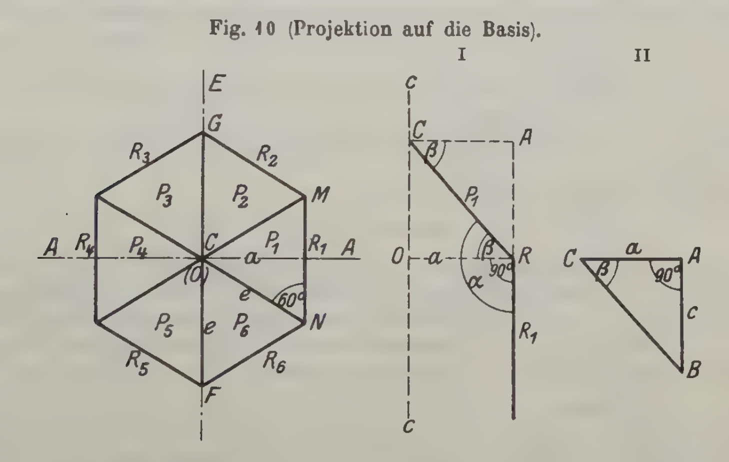
Durch die Messung mit dem Lineargoniometer erhalten wir in jedem

Falle unmittelbar ein rechtwinkeliges Dreieck, dabei zugleich die für die Berechnung im allgemeinen erwünschten spitzen Winkel.

Die Aufteilung, Verkleinerung des stumpfwinkeligen Messungs-(Rechnungs-)dreiecks erfolgt mechanisch, instrumentell durch Supplementierung (Fig. 2). Bei Kombinationen von pinakoidalen oder prismatischen mit pyramidalen Formen der orthotomen Kristallachsensysteme können wir bei rationeller Legung des Messungsdreiecks mit Hilfe des Lineargoniometers durch Subtrahierung zugleich ein rationelles Rechnungsdreieck gewinnen, dessen Katheten durch Richtungen der Kristallachsen gebildet werden.

Es sei z. B. das Achsenverhältnis $a:c$ der hexagonalen Kombination $\infty P2.P2$ zu bestimmen, wie sie in Fig. 7 in der Projektion auf die

Fig. 10 (Projektion auf die Basis).



A-Ebene, in Fig. 9b im Schnitt nach dieser Ebene, in Fig. 10 in der Projektion auf die Basis dargestellt ist.

Das ideelle Messungsdreieck (Fig. I) ist stumpfwinkelig; R_1 ist die Richtung der c-Achse, P_1 schneidet diese Achse in der zu bestimmenden Entfernung $OC = c$ oder $= mc$. Als Abschluß gibt es keine rationelle dritte Seite.

Statt dieses für die Berechnung nicht brauchbaren Dreiecks wird durch das Lineargoniometer ein instrumentelles Messungsdreieck ABC (Fig. 9b und Fig. II) gewonnen, das infolge seiner rationellen Lage und seiner Rechtwinkeligkeit gleichzeitig als Rechnungsdreieck verwendet werden kann; seine Katheten sind kristallographisch Bekannte, nämlich die Richtung der c- bzw. der a-Achse.

Die Längen der Katheten AB und AC liefert uns das Lineargoniometer direkt durch Ablesung auf den betreffenden Maßstäben; hiebei kann die Entfernung der beiden Kontaktlagen auf der Fläche P_1 unabhängig von der Maßeinheit (1 cm) gewählt werden. Das Verhältnis dieser Längenzahlen für $\frac{AC}{AB}$ stellt unmittelbar das Achsenverhältnis $a:c$ dar. Ist z. B. $AC = 2$ cm, $AB = 2{,}24$ cm, so ist $\boldsymbol{a:c = 1:1{,}12}$. Für die Berechnung des Achsenverhältnisses benötigen wir also nicht die Bestimmung des spitzen Winkels β

aus $\operatorname{cotg} \beta = \frac{AC}{AB}$ oder — wie es bei den für Bogendimensionen konstruierten Goniometern geschehen muß — aus der Gleichung $\beta = \alpha - 90^\circ$.

Die internen ideellen Achsen können somit durch das Lineargoniometer in den bezeichneten Fällen gleichsam instrumentell externiert, ihr Verhältnis ohne Bestimmung des Kantenwinkelwertes in Bogengraden und ohne logarithmische Rechnung ermittelt werden; das Lineargoniometer dringt gleichsam in das Innere des Kristalls ein und schiebt dasselbe heraus.

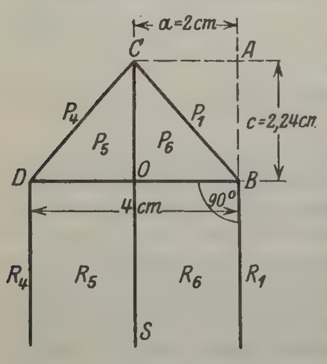
Handelt es sich in diesen Fällen um abgeleitete Formen, so erhalten wir das Parameterverhältnis bzw. die Indizes.

Beispiel: Das Achsenverhältnis der Grunddeuteropyramide wäre wie vorher ermittelt 1 : 1,12. Würde sich beim Abtasten einer anderen Pyramidenfläche z. B. $AC(n \cdot a) = 1{,}35$, $AB(m \cdot c) = 0{,}756$ ergeben, so wäre $\frac{n \cdot a}{m \cdot c} = \frac{1{,}35}{0{,}756}$ oder für a als Einheit das Verhältnis $a : m \cdot c = 1 : 0{,}56$, daher der Parameter $m = \frac{0{,}56}{1{,}12} = \frac{1}{2}$ oder der Index $l = 2$. Das Symbol für die Kristallform wäre $\frac{1}{2}P2$ oder $\{11\bar{2}4\}$.

Zeichnung:

Die mit dem Lineargoniometer gewonnenen Maßzahlen für die Kathetendimensionen des instrumentellen, rechtwinkeligen Messungs-(Rechnungs-) Dreiecks können auch für die Kristallzeichnung praktisch verwertet werden und zwar für die Darstellung von Kristalldurchschnitten, für die ebene sowie lineare Projektion, ohne Bestimmung der Größen der Kantenwinkel in Bogengraden aus den cotg-Tafeln.

Fig. 11
(Projektion auf die A-Ebene).



Z. B. kann der in Fig. 9 b skizzierte Kristalldurchschnitt ohne Kenntnis der Größe des $\sphericalangle \beta$, lediglich mit Hilfe der Kathetenlängen AC ($a = 1$) und AB ($c = 1{,}12$) exakt gezeichnet werden. Wir tragen auf den Schenkeln eines rechten Winkels (Fig. 11), dessen Lage entsprechend jener des instrumentellen Messungsdreiecks gewählt ist, die für AC und AB gemessenen Längen oder ganze Vielfache davon auf ($AC = 2 \times 1$ cm, $AB = 2 \times 1{,}12$ cm); die Verbindung der Endpunkte B und C gibt die Richtung der Flächentrasse P_1. Durch Übertragung der doppelten Länge von AC auf dem in B senkrecht zur Richtung AB gezeichneten Schenkel BD erhalten wir den Punkt D, dadurch die Trasse der zu P_1 symmetrisch gelegenen Fläche P_4. Die Trassen der Flächen R_1 und R_4 ergeben sich aus der Richtung von AB.

In diesem Falle ist kein Winkelmaß in Bogengraden nötig; den Winkel von 90° gibt das rechtwinkelige Dreieckslineal.

Zur Darstellung dieser Kristallform in der ebenen Projektion ist nur die Ergänzung durch die Projektion der dem Beschauer zugekehrten Pyramiden-

und Prismenkante CO und OS nötig, welche in diesem Falle mit der c-Achsenrichtung zusammenfällt ($OB = OD = AC$).

Für die Projektion auf eine E-Ebene (Fig. 12) muß die Längenzahl für »e« berechnet werden. $e = \frac{a}{\sin 60^\circ}$ (Fig. 10); da $a = 1$, ist $e = \frac{1}{0{,}86}$ [1] $= \mathbf{1{,}16}$. Nehmen wir zwecks deutlicher Zeichnung $c = 2 \times 1{,}12 = 2{,}24$ cm, so müssen wir $e = 2{,}32$ cm zeichnen. Dadurch erhalten wir die Projektionen der von den Flächen P_2—P_3 bezw. P_5—P_6 (Fig. 10) gebildeten Kanten CG, CF (Fig. 12).

Die Trassen der anderen Kanten zwischen P_1—P_2 und P_1—P_6 ergeben

Fig. 12
(Projektion auf die E-Ebene).

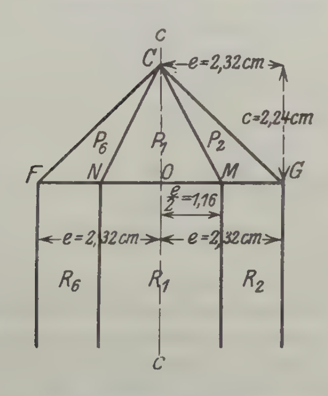
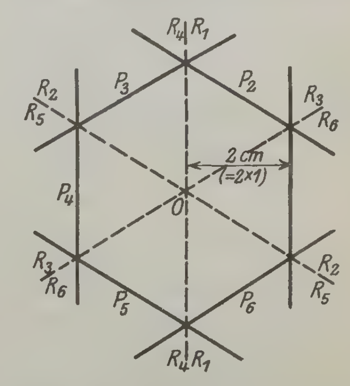


Fig. 13
(Lineare Projektion auf die Basis).



sich nach graphischer Fixierung der Punkte M und N ($OM = ON = \frac{e}{2} = \frac{2{,}32}{2} = 1{,}16$ cm).

Parallel zur c-Achse von den Punkten F, N, M, G aus sind die Projektionen der Prismenkanten.

Die Darstellung der Projektion auf die C-Ebene (Fig. 10) kann in sinngemäßer Weise erfolgen ($a = 1$, $e = 1{,}16$).

Zur Zeichnung nach der Linearprojektion Quenstedt's z. B. der den Fig. 9b, 10 entsprechenden Kristallform gibt das Linear-Goniometer für die zur Basis (Zeichenebene) senkrechten Flächen R_1—R_6 den Abstand ihrer Trassen vom Mittelpunkt O des Linearsystems (Fig. 13) gleich Null an (Kathete $AC = 0$); der Abstand der Flächen P_1—P_6 entspricht ihrer Neigung, er nimmt zu mit deren Konvergenz zur »Horizontalen« und nimmt ab mit der Konvergenz zur »Vertikalen«.

In der Kontaktstellung der Flächen P_1—P_6 erhalten wir infolge der Isokonvergenz dieser Gürtelflächen für jede derselben die gleiche Länge der Kathete AC ($a = 1$ cm oder ein ganzes Vielfaches davon); dieses Maß gibt — ohne Berechnung mit Hilfe eines Winkels — direkt die Entfernung an, in der die linearen Trassen der zur Basis geneigten Flächen P_1—P_6 im Ver-

1) Die letzten drei Dezimalstellen von 0,86603 sind hier vernachlässigt.

hältnis zum Mittelpunkt O des linearen Projektionssystems zu zeichnen sind. Für die Richtung dieser Trassen ist der zonare Zusammenhang ihrer Flächen mit den Flächen R_1—R_6 bestimmend.

Sind verschieden stark zur Basis geneigte Flächen in dieser linearen Projektion darzustellen, so müssen wir natürlich die verschiedenen Längen der zur Basis parallelen Kathete AC (Fig. 9b) des Messungsdreiecks bei stets gleicher Länge der zur Basis senkrechten Kathete AB

Fig. 14a (Projektion auf die A-Ebene).

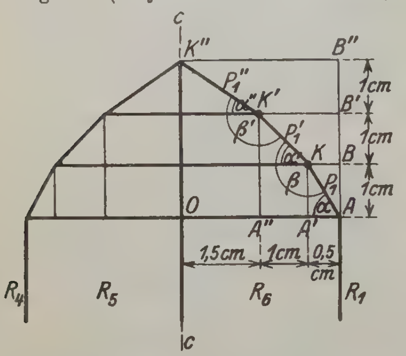
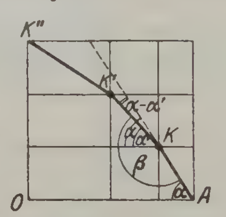
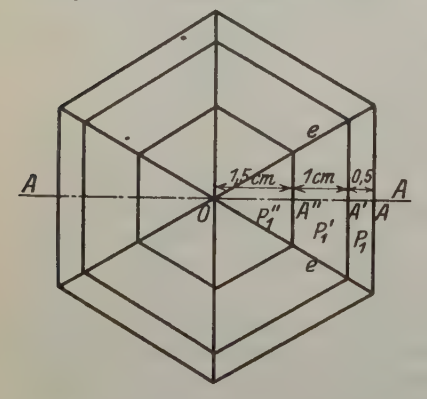


Fig. 14c (aus der Projektion auf die A-Ebene).



Maßstab zu Fig. 14a, b, c: Konstante Kathete parallel zur c-Achse = 1 cm.

Fig. 14b (Projektion auf die Basis).



ermitteln, wobei jedoch die Dimension der letzteren nicht der Maßeinheit gleich sein muß.

Die Verschiedenheit der Längen der zur Basis parallelen Katheten des instrumentellen Messungsdreiecks kann auch zu einer Ergänzung der ebenen Projektion verwendet werden.

Es seien — um beim bisherigen Beispiel zu bleiben — verschieden steile hexagonale Pyramiden II. Art in Kombination mit dem Prisma II. Art (Fig. 14a) darzustellen und die für die Pyramidenflächen P_1, P_1', P_1'' mit dem Lineargoniometer bei konstanter Länge der senkrechten Kathete $\boldsymbol{AB}$ (z. B. = 1 cm) ermittelten Längen der parallelen Katheten AA', $A'A''$, $A''O$ würden 0,5, 1, 1,5 cm betragen.

Diese Maße ermöglichen die exakte graphische Darstellung der verschiedenen Trassen und Neigungen der Pyramidenflächen in der Projektion auf die $\boldsymbol{A}$-Ebene nach Fig. 14a und auf die Basis nach Fig. 14b, ohne vorher die Größe der verschiedenen Neigungswinkel bestimmen und mit dem Transporteur zeichnen zu müssen.

In Fig. 14a werden gleichzeitig mit den Neigungswinkeln α, α', α'' der Pyramidenflächen zur Basis auch die von ihnen gebildeten Kantenwinkel β, β'

in genauer Größe dargestellt, sodaß anderseits diese Winkel in der Projektion mit dem Transporteur gemessen werden können.

Die Größe der $\measuredangle \beta, \beta'$ kann nach Bestimmung von $\alpha, \alpha', \alpha''$ auch errechnet werden; nach Fig. 14c ist z. B. $\measuredangle \beta = 180 - (\alpha - \alpha')$.

Die Projektion auf die Basis (Fig. 14b) läßt auch den Zonenverband erkennen.

Ist die c-Achse polar, so kann die Lage und Neigungsgröße der auf der »Unterseite« der Kristallform gelegenen Flächen in der gleichen Projektion durch gestrichelte Linien dargestellt werden.

Natürlich muß bei dieser Darstellungsart nach Schichten gleicher Höhe auch der angewandte Maßstab bei den einzelnen Projektionen angegeben werden, z. B. »konstante Kathete parallel $c = 1$ cm«, dann kann durch Abmessung beispielsweise der Kathetenlänge AA' in der Zeichnung (Fig. 14b) — falls wissenswert — auch die Größe von cotg α und aus dieser die Winkelgröße in Bogengraden bestimmt werden.

Die Unterschiede in den Neigungsverhältnissen sind aus der Zeichnung leicht erkennbar, welche durch diese schichtenlinienmäßige Darstellung bei Wahrung der mathematischen Genauigkeit an Plastizität gewinnt.

Das Flächengoniometer.

Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips.

Die Messung eines Kantenwinkels ist um so exakter, je vollständiger, ausgedehnter, sicherer der Kontakt der Scherenschenkel mit den Kantenflächen ist, je mehr das Auge bei der Kontrolle der Zentrierung und Justierung instrumentell unterstützt wird.

Diesen Bedingungen einer genauen Messung wird mehr Rechnung getragen, wenn wir mit den Kantenflächen wieder gleich große oder womöglich größere Flächen in Berührung bringen, den positiven Kantenwinkel durch instrumentelle Flächen gleichsam negativ abbilden; durch Messung dieses negativen Kantenwinkels bestimmen wir gleichzeitig die Größe des gesuchten positiven Kantenwinkels.

Diese Messung kann in einfacher Weise durch zwei ebene, rechtwinkelige Platten erfolgen, die nebeneinander flach auf einer ebenen Unterlage liegen und um eine gemeinsame Achse, also scharnierartig, gegeneinander drehbar sind, ähnlich wie die Deckel eines aufgeschlagenen Buches (Fig. 15a, 15b).

Auf eine dieser Platten — angenommen die mit 1 bezeichnete — legen wir den Kristall mit der Kantenfläche R so auf, daß die Kantenlinie $K - K$ mit der Drehungs-(Scharnier-)Achse $O - O$ zusammenfällt, also zentriert ist.

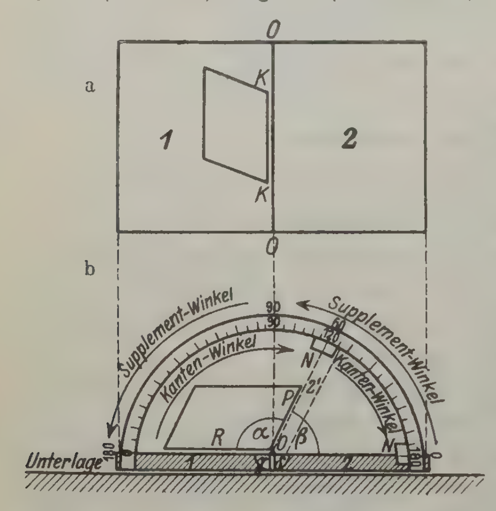
Bleibt die Platte 1 mit dem aufgelegten Kristall fix und wird die Platte 2 in die Stellung 2′, d. h. soweit gedreht, bis sie an der Kristall-

fläche P vollkommen anliegt, so ist die Größe der erfolgten Drehung das Maß für den Supplementwinkel β zum gesuchten Kantenwinkel α, vorausgesetzt, daß die Oberfläche der Platte 2 in deren Ausgangslage mit dem 0° Radius eines in der Messungsebene richtig situierten halbkreisigen Limbus L übereinstimmt.

Trifft dies dagegen für die obere Fläche der Platte 1 zu, ist also der 0° Radius nach links gerichtet, so erhalten wir durch die Messung des von den Platten in den Lagen 1 und 2′ abgebildeten negativen Kantenwinkels die Größe des wahren Kantenwinkels α.

Die Messungsebene ist dann justiert, d. h. der Teilkreis richtig situiert, wenn er mit der fixen Platte 1 mechanisch so verbunden ist, daß seine Achse mit der Scharnierachse $O - O$ zusammenfällt, sein Mittelpunkt also mit dem Punkt O identisch ist und der 0°—180° Limbusdurchmesser in der Ebene liegt, welche durch die oberen Flächen der Platten in ihren Lagen 1 und 2 gebildet wird.

Fig. 15a (Draufsicht). Fig. 15b (Vorderansicht).



Damit diese Flächen in dieser Ausgangslage eine Ebene bilden, ist Grundbedingung, daß die Winkel γ und δ genau je 90° sind.

Die Konstruktion des Flächengoniometers beruht nach Vorstehendem nicht auf dem Scheitelwinkelprinzip, sondern auf der direkten Messung des wahren Kanten- bzw. seines Supplementwinkels analog wie beim Mikroskopgoniometer.

Instrumentelle Ausführung und Handhabung.

Im Vergleich zum gewöhnlichen Kontaktgoniometer ist hier die Kantenschere zu einer Flächen-(Platten-)Schere geworden; sie erscheint nur als Halbschere, da die Messungsschenkel gleichzeitig als Ablesungsschenkel fungieren. Während beim ersteren Goniometer in der Regel beide Schenkel beweglich sind, wird hier ein Schenkel fix, einer bleibt beweglich.

Aus praktischen Handhabungsgründen ist es zweckmäßig, die von der Scherenachse $O - O$ links gelegene Platte 1 zum fixen Schenkel zu

machen, um mit der rechten Hand die Drehung der Platte 2 durchführen zu können.

Es ist praktisch gleichgültig, ob die Form der beiden Platten eine quadratische oder rechteckige ist.

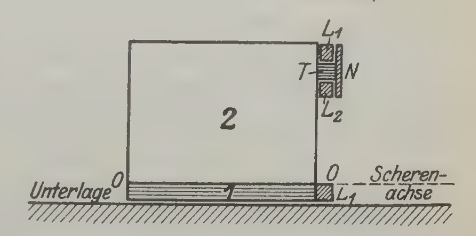
Die Größe der Platten kann je nach Bedarf gewählt werden; zu kleine Breitendimension, d. h. in der Richtung des Limbushalbmessers, würde eine zu geringe Länge für letzteren und dadurch eine für genaues Ablesen weniger geeignete Gradeinteilung mit sich bringen.

Aus Ablesungsgründen ist es bei rechteckiger Plattenform auch zweckmäßig, die lange Seite des Rechtecks als Limbusradius zu wählen.

Der im Innern freie Limbus L wird mit der fixen Platte 1 starr so verbunden, daß seine Achse mit der Scharnierachse zusammenfällt.

Eine retrograde Einteilung des halbkreisigen Limbus von 0°—180° ermöglicht das gleichzeitige Ablesen des wahren Kanten- und des Supplementwinkels. Um die hierbei möglichen Verwechslungen zu vermeiden, das richtige Ablesen zu unterstützen, ist die Ablesungsrichtung für diese Winkel auf dem inneren bzw. äußeren Rande des Limbus durch entsprechend beschriebene Pfeile ersichtlich gemacht, wie Fig. 15b zeigt.

Fig. 16 (Schnitt durch den 90° Radius und senkrecht zur Limbusebene).



Zur Schonung der Scharnierachse $O — O$ dient ein zum äußeren Limbus L_1 konzentrischer, innerer Limbus L_2 (ohne Gradeinteilung), so daß der Noniusträger T zwischen L_1 und L_2 doppelte Führung hat. Die dadurch bedingte größere Reibung zwischen Limbus und Platte 2 hält letztere auch bei der Messung von stumpfen Winkeln in ihrer jeweiligen Kontaktlage. Eine Verstärkung zwischen Limbus und Platte 1 erhält die Rechtwinkeligkeit zwischen diesen beiden Teilen.

An der dem Limbus L_1 (Fig. 16) zugekehrten Stirnseite (Querschnitt) der beweglichen Platte 2 wird ein Ansatz T als Träger des Nonius N befestigt; dessen Nullstrichlinie muß in der Ebene der oberen Fläche der Platte 2 liegen.

Eine spezielle Vorrichtung für Zentrieren und Justieren ist nicht erforderlich. Die Zentrierung ist genau, wenn der Kontakt zwischen Kantenlinie und Scharnierachse sowie zwischen Kantenflächen und oberen Plattenflächen vollständig ist; mit der Zentrierung ist gleichzeitig die Justierung durchgeführt, da diese instrumentell gegeben ist. Das Auge wird von dieser Schätzungsarbeit ganz enthoben.

Damit der Winkelscheitel stets scharf und frei erscheint, wird die Scharnierdrehung an den beiden Stirnseiten der Platten 1 und 2 gewählt.

Das Flächengoniometer kann aus freier Hand gebraucht werden, doch bietet das Auflegen der fixen Platte auf eine ebene Unterlage und das Fixieren des Kristalls auf ersterer mit Wachs nach erfolgter Zentrierung größere Sicherheit für die Messung.

Während beim gewöhnlichen Anlegegoniometer nach Carangeot die Schere zwecks Ablesung den Kontakt mit den Kristallflächen aufgeben und denselben mit dem von ihr abgetrennten Limbus herstellen muß, bleibt die Flächenschere auch während der Ablesung mit den Kristallflächen in Berührung und ermöglicht dadurch die konstante Prüfung des vollständigen Kontaktes, somit der Zentrierung und Justierung.

Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben.

Mit dem Flächengoniometer können bei losen Kristallen die gleichen Messungsaufgaben — Bestimmung des wahren Kanten- und des Supplementwinkels (auch von Luftkanten) — gelöst werden wie beim gewöhnlichen Anlegegoniometer, für das ein retrograder Limbus verfügbar ist.

Der Einfluß der Kristallgröße und Oberflächenbeschaffenheit auf die Meßbarkeit ist im allgemeinen der gleiche wie beim letztgenannten Goniometer; Unebenheiten der Kristallflächen machen sich beim Flächengoniometer für die Genauigkeit naturgemäß nachteiliger fühlbar.

Für aufgewachsene Kristalle ist das Flächengoniometer entsprechend den für seine Scherenschenkel gewählten Dimensionen etwas beschränkter verwendungsfähig als das gewöhnliche Anlegegoniometer, dessen Schenkel verkürzt oder verlängert werden können.

Das Lotgoniometer.

Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips.

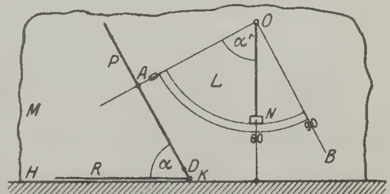
Bei kartographischen Aufnahmen sowie bei sonstigen technischen Arbeiten im Terrain handelt es sich vielfach darum, Böschungswinkel zu messen, d. h. die Größe jener Winkel zu bestimmen, unter welchen verschiedene Flächen zur Richtung der Schwerkraft oder zur wasserrechten, d. i. »horizontalen« Ebene geneigt sind. Diese Richtung bzw. Ebene, deren Lage unumstößlich eindeutig gegeben ist, werden bei dieser Bestimmung von Flächenneigungen als konstante Orientierungsrichtung bzw. -ebene, als orientierte Scherenschenkel verwendet.

Die Richtung der Schwerkraft wird durch die Ruhelage jedes frei beweglichen Pendels fixiert, das man in der Technik als Lot (Senkel) bezeichnet.

Ein Kristall liege mit der Fläche R des zu messenden spitzen Kanten-

winkels α auf einer ebenen, horizontalen[1]) Unterlage H wie Fig. 17 in einem Schnitt senkrecht zu der von den Flächen R und P gebildeten Kante K, also in der Messungsebene M zeigt. In dieser Ebene sei ein Lot $\boldsymbol{N}$ um den Punkt O drehbar aufgehängt. Errichten wir von diesem Punkt aus eine Normale $\boldsymbol{OA}$ auf die Trasse der Fläche P, so ist $\measuredangle \alpha' = \measuredangle \alpha$, da die Schenkel dieser beiden Winkel aufeinander senkrecht stehen.

Fig. 17 (Schnitt nach der Messungsebene).

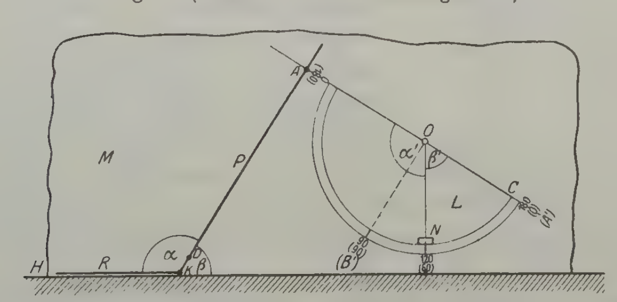


Das Maß der Öffnung der beiden Schenkel OA und ON können wir feststellen, wenn der Winkelscheitel O zugleich der Mittelpunkt eines in der Messungsebene M gelegenen Limbus $\boldsymbol{L}$ ist, dessen 0° Radius durch die Schenkelrichtung OA gegeben ist; die Ruhelage des Lotes N zeigt die Winkelgröße am Teilkreis an.

Der 90° Radius fällt in die Richtung der zur Trasse der Fläche P Parallelen OB.

Zur direkten Messung eines stumpfen Kantenwinkels α (Fig. 18) mittels des Winkels α' ist natürlich ein halbkreisiger Limbus L erforderlich, dessen 180° Radius mit der Richtung OC zusammenfällt, d. i. die verlängerte Normale OA zur Flächentrasse P.

Fig. 18 (Schnitt nach der Messungsebene).



Mit einem Limbus-Quadranten kann direkt nur der Supplementwinkel β des stumpfen Kantenwinkels α durch die Größe des Winkels β' gemessen werden; hierbei kommen mit dem $\measuredangle \beta'$ auch der entsprechende 0° und 90° Radius (OA', OB') des Quadranten im Vergleich zu ihrer

1) Die genaue Horizontalität der Unterlage ist — wie auf Seite 305 gezeigt wird — nicht erforderlich und wird hier nur wegen der einfacheren Entwicklung des Konstruktionsprinzips angenommen.

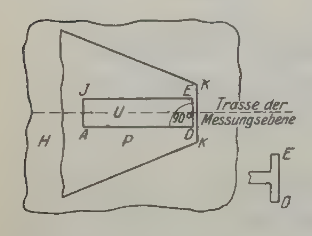
Lage bei der Messung eines spitzen Winkels (Fig. 17) auf die entgegengesetzte Seite der Lotrichtung ON zu liegen, so daß eine retrograde Teilung von 0°—90° nötig ist. Dadurch kann auch gleichzeitig mit dem wahren spitzen Winkel dessen Komplementwinkel abgelesen werden.

Ein halbkreisiger Limbus mit retrograder Teilung von 0°—180° ermöglicht das gleichzeitige Ablesen des wahren Kanten- und dessen Supplementwinkels für spitze wie für stumpfe Kristallwinkel.

Der Kontakt findet bei dieser Messungsart folgend statt:

Die »Horizontalebene« $\boldsymbol{H}$, auf welcher die Kriatallfläche R aufliegt, ist ein planimetrischer, fixer Messungsschenkel, welchem als linearer, fixer Ablesungsschenkel die Ruhelage des Lotes ON entspricht; diese ist eine eindeutig feststehende, automatisch, ohne unser direktes Zutun sich fixierende Richtung, wenn wir nur dem Lot die nötige Bewegungsfreiheit lassen.

Fig. 19 (Draufsicht).



Zur leichteren Feststellung des Parallelismus zwischen KK und DE kann dem Rande der Platte U die Form der Nebenfigur gegeben werden.

Die Richtung der Flächennormalen OA, d. h. des 0° Radius ändert sich naturgemäß mit der Neigung der zugehörigen Kristallfläche P, hat daher die Rolle des zweiten linearen, jedoch beweglichen Ablesungsschenkels.

Damit der 0° Radius in jedem Falle zur Kristallfläche normal gerichtet sei, ist der planimetrische Kontakt dieser Fläche und einer Fläche U (Fig. 19) der Limbusplatte nötig, welche senkrecht zum 0° Radius und damit auch zur Messungsebene M steht. AD (Fig. 17, 18) ist die Trasse der instrumentellen Kontaktfläche U auf der Messungsebene; diese Kontaktfläche fungiert als zweiter planimetrischer, jedoch beweglicher Messungsschenkel.

Die Schere des Lotgoniometers ist somit eine halb fixe, halb bewegliche Flächenschere; die Scheitel des planimetrischen Messungs- und des linearen Ablesungsschenkelpaares fallen nicht zusammen.

Der Limbus ist in der Messungs-(Scheren-)Ebene beweglich. Schere und Limbus sind mechanisch, daher auch während der Messung vereinigt; beim gewöhnlichen Kontaktgoniometer sind sie in der Regel getrennt.

Durch die vollständige Berührung der Fläche U mit der Kristallfläche P und der Kristallfläche R mit der »Horizontalebene« H ist die Zentrierung und auch teilweise die Justierung durchgeführt, da die Ebene der Ablesungsschenkel zugleich Limbusebene auf den Kantenflächen, je-

doch noch nicht auf der Kantenlinie *KK* (Fig. 19) selbst senkrecht steht. Letzteres ist erreicht, wenn die Trasse *AD* auf *KK* senkrecht ist, d. h. eine zu ihr senkrechte Richtung *DE* instrumentell fixiert wird, welche mit *KK* parallel gestellt werden kann. *DE* nennen wir die Justierkante. Bei der beschriebenen Form und Lage der Fläche *U* an der Limbusplatte können Zentrierung und Justierung durch eine Messungsarbeit, d. i. Herstellung des Kontaktes dieser Fläche mit der geneigten Kristallfläche *P* bei gleichzeitiger Beachtung der erwähnten Parallelstellung exakt ausgeführt werden.

Für die Parallelstellung der Seite *DE* zur Kantenlinie *KK* ist es nicht unbedingt nötig, daß diese beiden Geraden vollkommen zur Deckung gelangen. Unser Auge kann das Vorhandensein von Parallelismus genauer konstatieren, wenn zwei Gerade etwas, allerdings nur um ein sehr geringes Maß voneinander entfernt sind, als wenn sie sich völlig decken.

Während beim gewöhnlichen Kontaktgoniometer die Justierung der Messungs-(Scheren-)Ebene nach dem Augenmaß erfolgen muß, diese Schätzungsarbeit aber für unser Auge wesentlich schwieriger ist als die Kontrolle des Parallelismus, wird beim Lotgoniometer das Auge von dieser Aufgabe instrumentell enthoben.

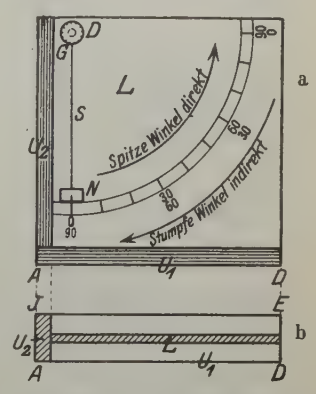
Instrumentelle Ausführung und Handhabung.

Zur einfachsten Konstruktion eines Lotgoniometers gehören folgende instrumentelle Teile (Fig. 20a, b):

Eine quadratische oder rechteckige Limbusplatte *L* mit einem retrograden Quadranten von 0°—90°. Zur Unterstützung des richtigen Ablesens ist die Ablesungsrichtung für die direkt meßbaren spitzen Winkel und für die indirekt durch die Supplementwinkel bestimmbaren stumpfen Winkel auf dem inneren bzw. äußeren Rand des Quadranten durch entsprechend beschriebene Pfeile ersichtlich gemacht, wie Fig. 20a zeigt.

Im Mittelpunkt *O* des Limbus ist das Lot derart aufgehängt, daß es unbehindert durch Pendelreibungen auf der Limbusplatte *L* seine Ruhelage einnehmen kann. Als Lot-

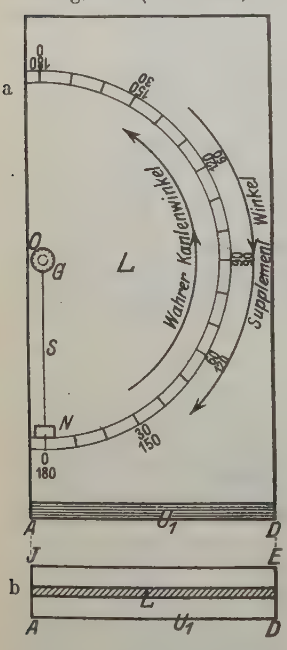
Fig. 20a (Schnitt nach der Messungsebene).
Fig. 20b (Draufsicht).



1. Begrenzungsschraube *G* verhindert das Abrutschen des Lotes von der Achse *O*, ohne die Beweglichkeit des ersteren einzuschränken. 2. Ein Plättchen unter dem oberen Ende des Armes *S* vermindert die Reibung des Lotes mit der Limbusplatte *L* und erhöht die Beweglichkeit des Lotes.

gewicht kann der aus Metall auszuführende Nonius N dienen. Die Verbindung dieses Gewichtes mit dem Aufhängepunkt O, d. i. der Lotarm S, kann entweder ein Faden (aus Seide) oder starr (aus Metall) sein. Im 1. Fall hängt der Faden mit einer Schlinge an seinem oberen Ende auf

Fig. 21 a (Schnitt n. d. Messungsebene).
Fig. 21 b (Draufsicht).



1. Begrenzungsschraube G verhindert das Abrutschen des Lotes von der Achse O, ohne die Beweglichkeit des ersteren einzuschränken.
2. Ein Plättchen unter dem oberen Ende des Armes S vermindert die Reibung des Lotes mit der Limbusplatte L und erhöht die Beweglichkeit des Lotes.

Fig. 22 (Schnitt nach der Messungsebene).

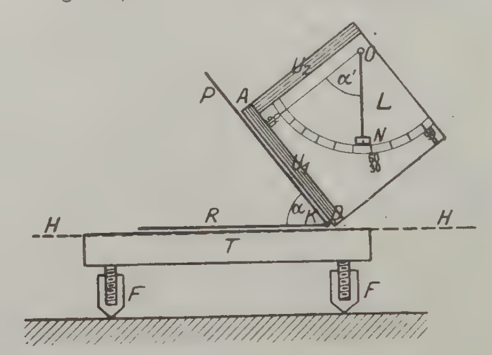
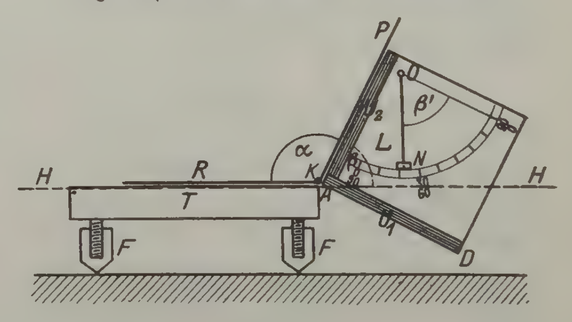


Fig. 23 (Schnitt nach der Messungsebene).



einem runden, im Mittelpunkt O senkrecht zur Platte L angebrachten Stift, sein unteres Ende ist in einer Öse des Nonius N befestigt.

Im 2. Fall ist der Arm S mit dem Nonius N aus einem Stück hergestellt und an seinem oberen Ende mit einer zentrischen Ausnehmung um den in der Platte L befestigten Stift O drehbar.

Der Nullstrich des Nonius muß genau der Fortsetzung des Fadens in der Ruhelage des Lotes entsprechen und mit dem Nullstrich der Gradeinteilung übereinstimmen.

Die so eingerichtete Limbusplatte L wird mit einer Schmalseite senk-

recht auf eine Grundplatte U (Fig. 20a, b) und in deren Mitte parallel zur Seite AD aufmontiert; diese Platte dient für den planimetrischen Kontakt mit den geneigten Kristallflächen.

Für die indirekte Messung von stumpfen Winkeln durch Supplementierung muß eine zweite Grundplatte U_2 (Fig. 20a, b) parallel zur Lotruhelage und senkrecht zur Platte L angebracht werden, da das Lot sonst aus dem Quadranten herauspendeln würde; nur bei Vertikalstellung einer Kristallfläche (Fig. 27) genügt auch eine Platte U_1 zur Bestimmung des stumpfen $\measuredangle \beta$ durch Subtrahierung.

Zur direkten Messung von stumpfen Winkeln ist ein halbkreisiger Limbus L mit einer Grundplatte U_1 (Fig. 21a, b) nötig. Bei retrogradem Teilkreis kann der wahre Kanten- und dessen Supplementwinkel gleichzeitig abgelesen werden; die bezüglichen Orientierungspfeile sind nach Fig. 21a beschrieben.

Als Kristallträger dient eine z. B. viereckige Platte T (Fig. 22), deren Oberfläche H mittels des Lotgoniometers selbst und durch Drehung der vier in den Ecken befindlichen Schraubenfüße F »horizontal« gestellt werden kann; das Lotgoniometer wird hiezu am zweckmäßigsten in der Richtung der beiden Diagonalen der Platte T aufgesetzt. Der Kristall wird auf dieser Platte peripherisch mit Wachs so fixiert, daß eine Fläche (R) die Oberfläche H vollständig berührt.

Zur Messung eines stumpfen Kantenwinkels α (Fig. 23) bzw. seines Supplementwinkels β ist der Kristall mit der Fläche R auf der Platte T in der Weise zu fixieren, daß die Kantenlinie KK an oder über den Rand dieser Platte hinaus zu liegen kommt, da sonst der Kontakt zwischen U_2 (bei halbkreisigem Goniometer U_1) und Fläche P nicht möglich ist.

An letztere Fläche wird das Lotgoniometer derart angesetzt, daß die Grundplatte U_1(U_2) diese Fläche vollkommen berührt und die Justierkante DE (Fig. 19, 20b, 21b) zur Kantenlinie KK parallel ist, womit Zentrierung und Justierung gleichzeitig durchgeführt sind.

Beim halbkreisigen Lotgoniometer (Fig. 21a, b) ist DE die Justierkante sowohl für spitze wie für stumpfe Winkel.

Beim $\frac{1}{4}$-kreisigen Lotgoniometer mit zwei Grundplatten (Fig. 20a, b) dient für spitze Winkel DE, für stumpfe Winkel AJ als Justierkante; für erstere Winkel wird U_1, für letztere U_2 mit der geneigten Kristallfläche P in Kontakt gebracht. Durch Visieren längs letzterer Fläche wird die Vollständigkeit dieses Kontaktes geprüft.

Für die Messung von einspringenden Winkeln ist zu unterscheiden, ob diese stumpf oder spitz sind.

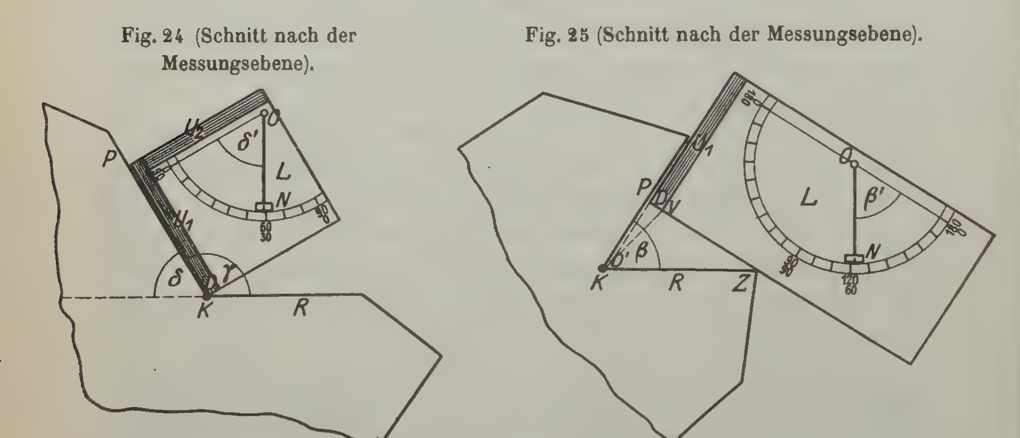
Bei beiden Arten wird zunächst der Kristall auf dem Kristallträger mit Wachs so fixiert, daß eine Fläche (R) dem Augenmaß nach möglichst

horizontal ist. Diese Fläche wird sodann mit Hilfe des Lotgoniometers genau horizontal gestellt; notwendige Korrekturen der Lage werden mit den Schraubenfüßen durchgeführt.

Bei einem **stumpfen** $\sphericalangle \gamma$ (Fig. 24) wird U_1 mit der Fläche P in Kontakt gebracht; Justierkante ist DE. $\sphericalangle \delta' = \sphericalangle \delta$, d. i. der Supplementwinkel zum $\sphericalangle \gamma$.

Für einen **spitzen einspringenden** $\sphericalangle \beta$ (Fig. 25) kann die Justierkante DE der Kantenlinie KK nicht soweit genähert werden, als es zur genauen Konstatierung des Parallelismus zwischen beiden Kanten erforderlich ist, da die rechtwinkelige Limbusplatte die Fläche R im Punkte Z

Fig. 24 (Schnitt nach der Messungsebene). Fig. 25 (Schnitt nach der Messungsebene).



berührt, daher U_1 unter Aufrechthaltung des Kontaktes mit der Fläche P nicht weiter gegen K verschoben werden kann.

Dieser Mangel wird behoben durch eine schneidige, d. h. im Längsschnitt dreieckige Verlängerung DD' der Platte U_1 in der Richtung gegen K.

Für **spitze einspringende** Winkel muß ein **halbkreisiges** Lotgoniometer verwendet werden, da beim $\frac{1}{4}$-kreisigen die Platte U_2 bei A (Fig. 23, 20a, b), also senkrecht zur Platte U_1 verlängert werden müßte, wodurch letztere Platte nicht mehr zum Kontakt geeignet wäre.

Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben.

Mit dem $\frac{1}{4}$-**kreisigen, retrograd geteilten Lotgoniometer** kann bei **spitzen** Kantenwinkeln direkt der wahre, bei **stumpfen** der Supplementwinkel, in beiden Fällen auch von **Luftkanten**, bestimmt werden; stumpfe Winkel können auch einspringend sein.

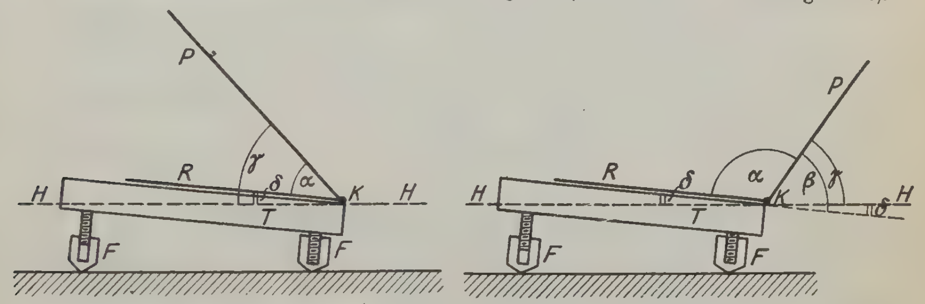
Das $\frac{1}{2}$-**kreisige Lotgoniometer** mit retrograder Teilung ermöglicht außerdem die **direkte** Messung des wahren Winkels von stumpfen und des Sup-

plementwinkels von spitzen Kantenwinkeln sowie die Bestimmung von spitzen einspringenden Winkeln.

Beide Konstruktionsvarietäten eignen sich zur Komplementierung (Subtrahierung), wobei zur Messung stumpfer Winkel eine Fläche vertikal gestellt wird (Fig. 27).

Kantenwinkel können auch gemessen werden, wenn die Oberfläche des Kristallträgers T (Fig. 26a, b) nicht vollkommen horizontal ist. Zu-

Fig. 26a (Schnitt nach der Messungsebene). Fig. 26b (Schnitt nach der Messungsebene).



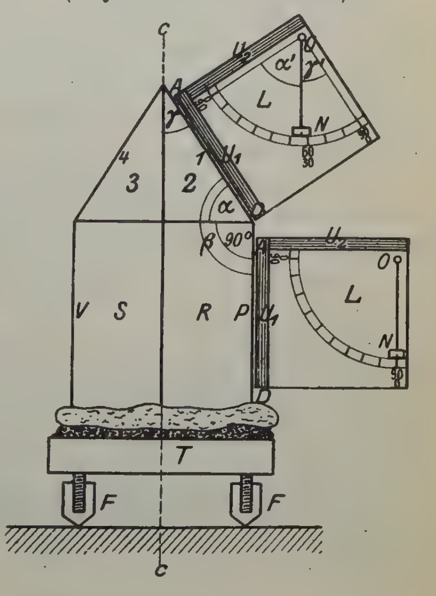
nächst wird das Maß dieser Abweichung ($\measuredangle\, \delta$) von der »Horizontalebene« H, dann der Neigungswinkel γ der Kristallfläche P zur Ebene H bestimmt. Die Differenz der beiden Ablesungen $(\gamma - \delta) = \measuredangle\, \alpha$. Der $\measuredangle\, \delta$ ist für die Messung weiterer Kantenwinkel konstant, der Kontakt mit der Oberfläche des Kristallträgers ist nur einmal nötig.

Bei der indirekten Messung von stumpfen Kantenwinkeln α (Fig. 26b) durch den Supplementwinkel β ist δ zur Ablesung γ zu addieren; $\measuredangle\, \beta = \gamma + \delta$.

Die zwischen Limbusplatte L und Grundplatte (U_1, U_2) instrumentell vorhandenen negativen Kantenwinkel von 90° ermöglichen unter Voraussetzung ihrer Richtigkeit durch einfache Kontaktprobe mit den Flächen eines positiven Kristallkantenwinkels die zur raschen Orientierung oft erwünschte Feststellung, ob letzterer $\gtreqless 90°$ ist. Zugleich gestatten die am Goniometer vorhandenen Flächenwinkel von 90° diesen Vergleich mit den Flächenwinkeln einer Kristallform.

Zur Konstatierung eines Zonenverbandes wird der Kristall (Fig. 27) auf dem Träger T derart mit Wachs fixiert, daß die Achse der zu prüfenden Zone schon nach dem Augen-

Fig. 27 $\infty P2 \cdot P2$ (hexagonal) (Projektion auf die A-Ebene).



maß möglichst »vertikal« ist. Sodann wird z. B. die Fläche P mit dem Goniometer genau vertikal gestellt, wobei die Längskante DA der Platte U_1 parallel zu einer Kante (z. B. zwischen Fläche R und P) gerichtet wird. Notwendige Korrekturen der Kristallage können mit den Schraubenfüßen F bewirkt werden.

Zeigt das Lot N auch bei den anderen Flächen R, S, V usw. auf den 90° Strich, so bilden alle diese Flächen mit der Fläche P einen Zonenverband.

Bei dieser Vertikalstellung der Zonen- zugleich Gürtelachse kann ohne weitere Veränderung der Kristallage die Isokonvergenz der Gürtelflächen 1, 2, 3, 4 usw. geprüft und der Gürtelwinkel γ bestimmt werden. Ergibt der Kontakt des Goniometers mit diesen Flächen die gleiche Ablesung α' oder γ', so bilden diese einen Gürtel. Der Gürtelwinkel $\gamma = \gamma' = 90 - \alpha'$. Hierbei wird gleichzeitig der Kantenwinkel β zwischen der Pyramidenfläche 1 und der Prismenfläche P bestimmt; $\measuredangle \beta = 90 + \alpha$.

Das Lotgoniometer verkleinert auf diese Weise den stumpfen $\measuredangle \beta$ durch Subtrahierung.

Aufgewachsene Kristalle werden mit dem Muttergestein auf dem Kristallträger so fixiert und orientiert wie Fig. 27 zeigt.

Hinsichtlich Größe der meßbaren Kristalle bestehen die gleichen Grenzen wie bei den Makroanlegegoniometern überhaupt.

Die Oberfläche der Kristalle kann infolge des mechanischen Kontaktes matt oder glänzend sein.

Das Libellengoniometer.

Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips.

Während beim Lotgoniometer die Richtung der Schwerkraft als konstante Orientierungsrichtung für die Messung dient, wird beim Libellengoniometer die dazu senkrechte, die »Horizontalebene« als Orientierungsfläche ausgewertet; das Konstruktionsprinzip des Libellengoniometers ist somit jenem des Lotgoniometers bis zu einem gewissen Grade komplementär.

Die Richtung der »Horizontalebene« im Raum wird in bekannter Weise durch die Einstellungslage einer Wasserwage oder Libelle eindeutig fixiert. Die Libelle ist ein feineres Mittel zum Horizontalstellen von Linien (z. B. von optischen Achsen von Fernrohren) und Ebenen als die Wasserwage.

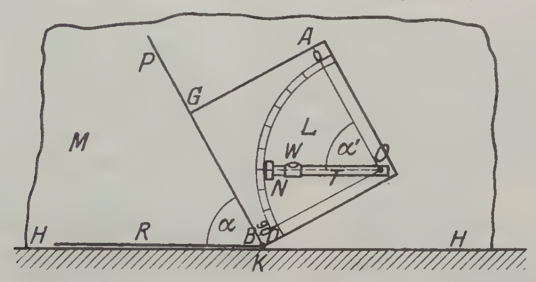
Ein Kristall liege mit der Fläche R des zu messenden spitzen Kantenwinkels α (Fig. 28) auf einer ebenen, horizontalen[1]) Unterlage H. In der Messungsebene sei ein Libellenträger T mit der Libelle W um den Punkt O drehbar. Bei richtiger Einstellung dieser Libelle ist

[1]) Die genaue Horizontalität der Unterlage ist nicht erforderlich (siehe S. 311) und wird hier nur wegen der einfacheren Entwicklung des Konstruktionsprinzips angenommen.

die Richtung ON zur Horizontalebene H und damit auch zur Trasse der Kristallfläche R parallel.

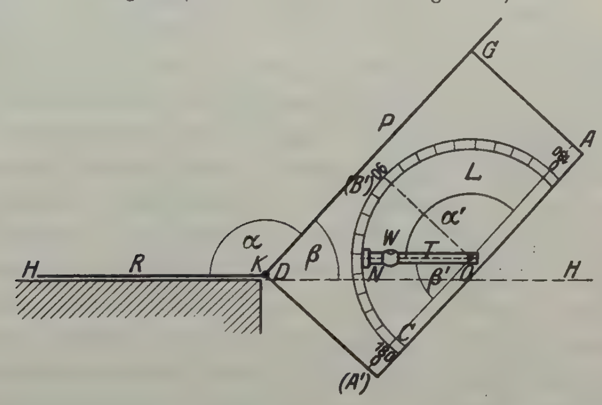
Ziehen wir durch den Punkt O auch zur Trasse der Kristallfläche P eine Parallele OA, so ist $\measuredangle\, \alpha' = \measuredangle\, \alpha$, da die Schenkel dieser beiden Winkel parallel sind. Ist der Winkelscheitel O zugleich der Mittelpunkt


Fig. 28 (Schnitt nach der Messungsebene).



eines in der Messungsebene M gelegenen Limbus L, dessen 0° Radius durch die Schenkelrichtung OA gegeben ist, dann können wir das Maß der Öffnung der beiden Schenkel OA und ON konstatieren. Die Einstellungslage ON der Libelle zeigt die Winkelgröße am Teilkreis an.

Fig. 29 (Schnitt nach der Messungsebene).



Der 90° **Radius** fällt in die Richtung der zur Trasse der Fläche P Normalen OB.

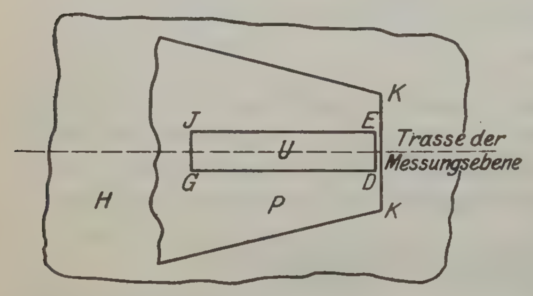
Zur **direkten** Messung eines **stumpfen** Kantenwinkels α (Fig. 29) mittels des $\measuredangle\, \alpha'$ ist analog wie beim Lotgoniometer ein **halbkreisiger** Limbus L nötig, dessen 180° Radius OC natürlich zur Trasse P parallel ist.

Bei einem Quadranten kann direkt nur der Supplementwinkel β des stumpfen Kantenwinkels α durch das Maß des $\measuredangle \beta'$ bestimmt werden. Für das Ablesen dieses Winkels müssen der 0° und 90° Radius (OA', OB') im Verhältnis zur konstanten Richtung der Einstellungslage ON auf die entgegengesetzte Seite kommen als bei der Messung eines spitzen Winkels (Fig. 28); daher ist eine retrograde Teilung von 0°—90° erforderlich.

Ein retrograd geteilter halbkreisiger Limbus gestattet das gleichzeitige Ablesen des wahren Kanten- und dessen Supplementwinkels für spitze wie für stumpfe Kristallwinkel.

Der Kontakt erfolgt zunächst durch die »Horizontalebene« ***H***, auf welcher eine Kristallfläche (R) aufliegt; diesem planimetrischen, fixen Messungsschenkel entspricht die unveränderliche, eindeutige Einstellungslage (ON) der Libelle als linearer, fixer Ablesungsschenkel.

Fig. 30 (Draufsicht).



Die Richtung des 0° Radius als Flächenparallele ist abhängig von der Neigung der zugehörigen Kristallfläche P, fungiert daher als zweiter linearer, jedoch beweglicher Ablesungsschenkel.

Der 0° Radius erhält die entsprechende Lage durch instrumentellen, planimetrischen Kontakt zwischen der geneigten Kristallfläche und einer Fläche U (Fig. 30) der Limbusplatte, welche zum 0° Radius parallel ist und auf der Messungsebene M senkrecht steht. DG (Fig. 28, 29) ist die Trasse der instrumentellen Kontaktfläche U auf der Messungsebene; diese Kontaktfläche ist der zweite planimetrische, jedoch bewegliche Messungsschenkel.

Die Schere des Libellengoniometers ist daher wie jene des Lotgoniometers eine halb fixe, halb bewegliche Flächenschere; die Scheitel des planimetrischen Messungs- und des linearen Ablesungsschenkelpaares decken sich nicht. Der Limbus ist in der Messungsebene beweglich. Schere und Limbus sind mechanisch, somit auch während der Messung vereinigt.

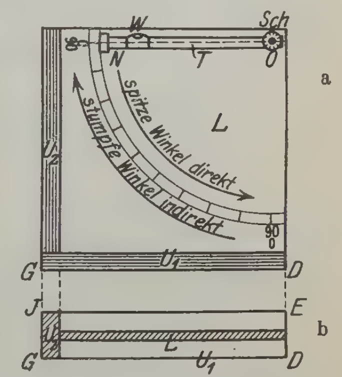
Die Bedingungen der Zentrierung sind durch die vollständige Berührung der Kristallfläche R mit der »Horizontalebene« H und der Fläche U mit der Kristallfläche P erfüllt.

Für die Justierung bestehen die analogen konstruktiven Forderungen hinsichtlich Form und Lage der Fläche U im Verhältnis zur Limbusplatte L wie beim Lotgoniometer.

Instrumentelle Ausführung und Handhabung.

Für das Libellengoniometer sind im allgemeinen dieselben instrumentellen Teile nötig wie für das Lotgoniometer, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß an Stelle des starren oder Faden-Lotarmes nur ein starrer Libellenarm treten kann. Unentbehrlich sind folgende Teile (Fig. 31 a, b):

Fig. 31 a (Schnitt nach der Messungsebene).
Fig. 31 b (Draufsicht).



Libelle W ist an der Vorderseite, Nonius N am linken Ende des Trägers T angebracht. Eine Röhren-Libelle ist hier zweckmäßiger als eine Dosen-Libelle. Für das $\frac{1}{2}$-kreisige Goniometer ist eine doppelt konvexe Libelle ( ) nötig, damit nach Drehen des Libellenarmes von einem Quadranten in den anderen die Luftblase sich genau einstellen kann.

Eine quadratische oder rechteckige Limbusplatte L mit einem retrograden Quadranten von 0°—90°. Zur Vermeidung von Verwechslungen sind wie beim Lotgoniometer die Ablesungsrichtungen für spitze und stumpfe Winkel durch entsprechend beschriebene Pfeile auf dem inneren bzw. äußeren Rand des Quadranten hervorgehoben (Fig. 31 a).

Der starre Träger T mit der Libelle W ist um eine in der Limbusplatte im Mittelpunkt O des Teilkreises fixe Achse von Hand aus drehbar. Die Arretierungsschraube Sch hält den Träger T samt Libelle W in der Einstellungslage. Einrichtung und Gebrauch der Libelle werden als bekannt vorausgesetzt.

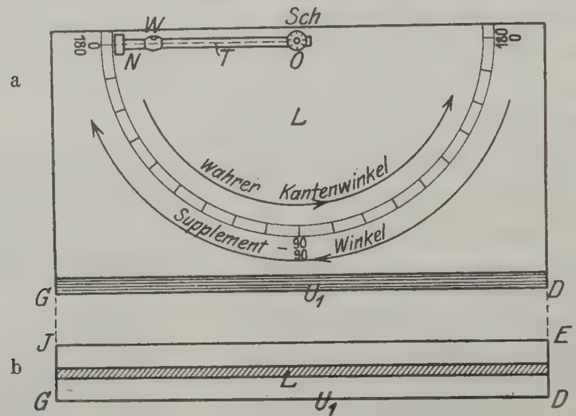
Der Nullstrich des Quadranten und des Nonius N sowie der Mittelpunkt O müssen genau in einer Geraden liegen.

Die so eingerichtete Limbusplatte L wird mit einer Schmalseite senkrecht auf eine rechteckige Grundplatte U_1 (Fig. 31 a, b) und in deren Mitte parallel zur Seite GD aufmontiert. Diese Platte dient für den planimetrischen Kontakt mit der geneigten Kristallfläche.

Zur indirekten Bestimmung von stumpfen Winkeln durch Supplementierung ist eine zweite Grundplatte U_2 (Fig. 31 a, b) senkrecht zur Einstellungslage und zur Limbusplatte L nötig, da sonst die Einstellungslage außerhalb des Quadranten zu liegen käme. Die

Vertikalstellung einer Kristallfläche (Fig. 34) und Ermittelung des stumpfen ∡ β durch Subtrahierung macht diese zweite Platte U_2 entbehrlich.

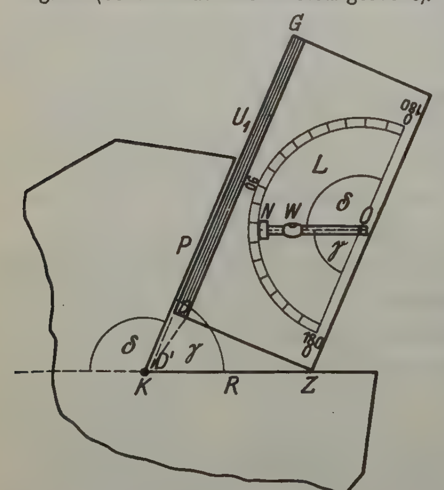
Fig. 32a (Schnitt nach der Messungsebene). Fig. 32b (Draufsicht).



Libelle W ist an der Vorderseite, Nonius N am linken Ende des Trägers T angebracht. Eine Röhren-Libelle ist hier zweckmäßiger als eine Dosen-Libelle. Für das $\frac{1}{2}$-kreisige Goniometer ist eine doppelt konvexe Libelle (⌒) nötig, damit nach Drehen des Libellenarmes von einem Quadranten in den anderen die Luftblase sich genau einstellen kann.

Für die direkte Messung solcher Winkel bedarf es einer Limbusplatte L mit einem halben Teilkreis und einer Grundplatte U_1 nach Fig. 32a, b. Die Orientierungspfeile für das gleichzeitige Ablesen des wahren Kanten- und Supplementwinkels bei retrogradem Teilkreis sind nach Fig. 32a beschrieben.

Fig. 33 (Schnitt nach der Messungsebene).



Die Fixierung des Kristalls auf einem Träger sowie die Zentrierung und Justierung erfolgen in gleicher Weise wie beim Lotgoniometer. Beim $\frac{1}{4}$-kreisigen Libellengoniometer mit zwei Grundplatten (Fig. 31a, b) dient für spitze Winkel DE, für stumpfe Winkel GJ (Fig. 30) als Justierkante.

Auch bei diesem Goniometer ist für die Messung einspringender Winkel ein Halbkreis und eine im Längsschnitt dreieckige Verlängerung DD' (Fig. 33) der Platte U_1 erforderlich.

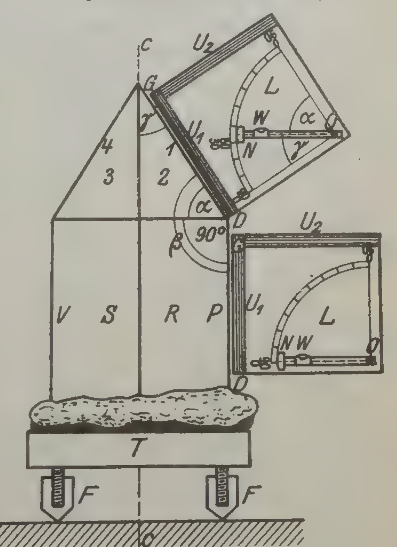
Es liegt der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob sich die Konstruktionsprinzipien des Lot- und Libellengoniometers in einen Apparat vereinigen lassen und ob dadurch ein wesentlicher praktischer Vorteil erzielt wird.

Da bei den $\frac{1}{4}$-kreisigen Typen dieser Goniometer der Mittelpunkt des Teilkreises in den entgegengesetzten oberen Ecken der Limbusplatte liegt, bedingt die Vereinigung beider ein halbkreisiges Goniometer.

An der Vorderseite des starren Lotarmes wird eine Libelle so befestigt, daß deren Einstellungslage genau mit dem für das Lot geltenden Nullstrich übereinstimmt.

Die Grundplatte für den Lotkontakt muß an der kurzen, jene für den Libellenkontakt an der langen Seite der rechteckigen Limbusplatte angebracht werden. Infolge dieser zwei Grundplatten wird das komplexe Lot-Libellengoniometer ungeeignet für die Messung einspringender spitzer Winkel.

Fig. 34 $\infty P2 \cdot P2$ (hexagonal) (Projektion auf die A-Ebene).



Der Vorteil der Vereinigung besteht darin, daß das Resultat der Messung eines Kantenwinkels mit dem Lot und der Libelle gegenseitig ohne Veränderung der Goniometerlage kontrolliert werden kann.

Für eine Ausgestaltung zu Mikromessungen kommt weder das Lot- noch das Libellengoniometer in Betracht.

Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben.

$\frac{1}{4}$- und $\frac{1}{2}$-kreisige Libellengoniometer gestatten die Messungen der gleichen Winkelarten wie die entsprechenden Typen des Lotgoniometers. Beispiele hierfür zeigen Fig. 28, 29.

Bei nicht vollkommener Horizontalität des Kristallträgers T werden die Kantenwinkel nach dem Vorgang gemessen, welcher auf S. 305 für den gleichen Fall beim Lotgoniometer entwickelt wurde.

Die Konstatierung eines Zonen- oder Gürtelverbandes sowie die Bestimmung des Gürtelwinkels, weiters die Messung aufgewachsener Kristalle geschieht analog wie mit dem Lotgoniometer (Fig. 34).

Die Grenzen für die Größe der meßbaren Kristalle sind die gleichen wie bei den Makroanlegegoniometern überhaupt; auch kann die Oberfläche der Kristalle wegen des mechanischen Kontaktes matt oder glänzend sein.

(Schluß folgt.)

XVI. Das Gitter des festen Kohlendioxyds.

Von

J. De Smedt und W. H. Keesom.

Die Bestimmungen des Gitters des festen Kohlendioxyds, welche von uns[1]) und später von Mark und Pohland[2]) gemacht worden sind, haben zu übereinstimmendem Ergebnis geführt was den Gittertypus[3]) und die Kante des Elementarkubus betrifft. Ein Unterschied zeigt sich aber in den Abständen der Atome C und O: wir fanden 1,05⁵ Å für diesen Abstand, Mark und Pohland dagegen 1,60 Å.

Tabelle 1. Pulveraufnahme an festem CO_2.

Intensität	h, k, l	q[4]) = 58 u = 0,161	59 0,164	60 0,167	61 0,169
s. st.	111	2420	2300	2200	2100
schw. m.	200	19	44	79	121
st.	201	4675	4625	4550	4450
st.	211	2220	2065	1920	1760
schw. m.	220	1670	1850	2020	2275
s. schw.	221 300	1036	1182	1320	1450
—	310	0	0	0	0
s. schw.	311	74	94	124	153
s. schw.	222	207	178	151	124
m.	320	30	7	0	7
m.	321	3670	3650	3600	3570
—	400	83	36	23	36
—	322 410	1050	1385	1545	1700
s. schw.	330 411	1282	1355	1390	1410
m.	331	4080	4000	3870	3730
s. schw.	420	2030	1980	1900	1795

1) Proc. Amsterdam Academy **27**, 839 (1924).

2) Diese Zeitschr. **61**, 293 (1925). Wir hatten das Vergnügen, Herrn Dr. Mark bei seinem Besuch in Leiden, Dez. 1923, die von uns konstruierte Hochvakuumkamera für die Röntgenuntersuchung verflüssigter und verfestigter Gase zu demonstrieren.

3) Sir W. H. Bragg machte uns freundlichst darauf aufmerksam, daß dieser Typus mit dem des Pyrits zusammenfällt.

4) Die Bedeutung von q ist: Abstand von C zu O in 360sten Teilen der Körperdiagonale des Elementarkubus.

Wir bemerken dazu folgendes:

1. Beide Resultate sind verschieden vom Abstand der Atome C und O in $CaCO_3$: 1,42 Å nach W. L. Bragg[1]).

2. Der Mark- und Pohlandsche Wert 1,60 Å ist mit unseren Röntgenogrammen nicht in Übereinstimmung zu bringen, wie aus umstehender Tabelle hervorgeht. In derselben sind die Intensitäten der verschiedenen Linien berechnet auf Grund: 1. des Strukturfaktors, 2. der Flächenzahl, 3. des Lorentz-Faktors, 4. des Faktors $\frac{1}{\cos\frac{\varphi}{2}}$ abgeleitet von Bijvoet[2]). Die Amplituden der von C und O zerstreuten Strahlung sind proportional den Elektronenzahlen 6 und 8 der nicht-ionisierten Atome angenommen. Die Werte, bei denen die Diskrepanz zwischen berechneter und beobachteter Intensität am deutlichsten ist, sind mit fetten Ziffern ausgezeichnet. Besonders bemerkenswert ist sie für die Interferenz 320, die nach Mark und Pohland gar nicht oder nur äußerst schwach anwesend sein sollte, dagegen von uns mit mäßiger Intensität gefunden ist. Die Mark- und Pohlandschen Tabellen hören eben vor dieser Linie auf.

Aus obigem ergibt sich, daß wir als Abstand zwischen den Atomen C und O des CO_2-Moleküls im festen Kohlendioxyd unseren Wert $1{,}05^5$ Å bis auf weiteres aufrecht erhalten müssen.

(Eingegangen den 25. Juni 1925.)

1) Phil. Mag. (6) **40**, 169 (1920).

2) Diss. Amsterdam 1923.

XVII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. O. Grütter (Basel): **Kristallographische Untersuchungen an dem Chlorhydrat des Ammonium-*o*-aminobenzoat und an dem Benzylidenmethylcamphanketon.** (Mit 4 Textfiguren.)

Die den nachfolgenden Untersuchungen zugrunde liegenden organischen Körper wurden im chemischen Institut der Universität Basel (Abteilungsvorsteher Prof. Dr. H. Rupe) dargestellt.

Auf eigentümliche Weise wurde kürzlich das Chlorhydrat des Ammoniumsalzes der *o*-Aminobenzoësäure, dem die Konstitutionsformel

$COO.NH_4$

$NH_2.HCl$

zukommt, von Rupe und Vogler[1]) erhalten. Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die katalytische Reduktion der Cyanverbindungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel wurde auch versucht *o*-Nitrobenzonitril

CN

NO_2

zu reduzieren. Merkwürdigerweise wurde dabei bloß die Nitrogruppe reduziert zur Aminogruppe; die Cyangruppe erlitt aber keine Reduktion; dafür nahm sie zwei Moleküle Wasser auf und lieferte durch Verseifung das Chlorhydrat des Ammoniumsalzes der *o*-Aminobenzoësäure (Anthranilsäure). Schmelzpunkt 202—203°[2]).

Das Salz ist in der chemischen Literatur schon längst bekannt; dagegen sind seine Kristalle anscheinend noch nicht kristallographisch ausgewertet worden, so daß die Veröffentlichung der isolierten Untersuchungen gerechtfertigt erscheint.

System und Klasse:

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 0,4566:1:1,4362.$

Winkel $\beta = 75^\circ 34'$.

Auf Grund der äußeren Form und Flächenentwicklung lassen sich zwei Typen unterscheiden:

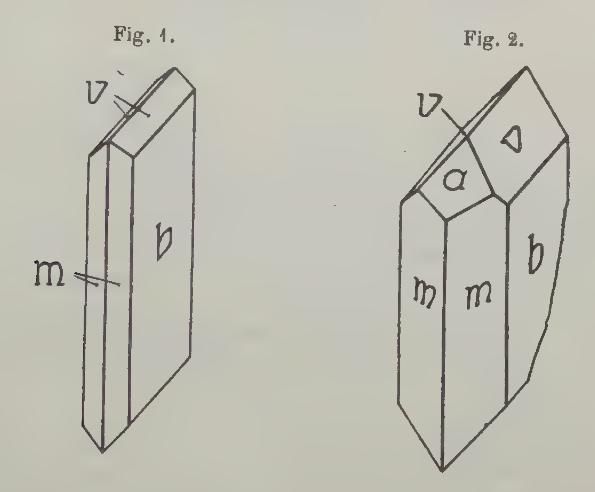
1. Farblose, 7—12 mm große, nach (010) dünntafelige Formen von gipskristallähnlichem Habitus (Fig. 1), deren immer zu beobachtende Formen $b(010)$, $m(110)$ und $v(011)$ sind. Die Reflexe von b und m sind gut, dagegen

1) Dissertation H. Vogler; noch nicht veröffentlicht.

2) Diese chemischen Daten verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Prof. Dr. H. Rupe und H. Vogler.

erscheint die Fläche *v* durch Vizinalen stark gestreift. Durch *b* betrachtet ist ein an die Sanduhrstruktur der Augite erinnernder Aufbau der Kristalle bemerkbar. Diese Form entsteht bei ungehindertem Wachstum freier Einzelindividuen.

2. Etwa 10 mm große, schwach bräunlich gefärbte[1]), dicktafelige Kristalle (Fig. 2), die nach der *c*-Achse säulig entwickelt sind. Zu der vorigen Flächenkombination tritt hier noch die gute Signale liefernde Fläche *a* (102). Es ist dies der Habitus radialstrahlig miteinander verwachsener Kristalle.



Die an beiden Formen vorgenommenen Messungen haben übereinstimmende Winkelwerte ergeben, die in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind:

		Berechnet	Gemessen	
			Streckeisen[2])	Grütter
b : *m*	010 : 110	—	66° 6′	*66° 8′
m : *m*	110 : 1$\bar{1}$0	47° 44′	47 48	47 44
b : *v*	010 : 011	—	35 38	*35 42
v : *v*	011 : 0$\bar{1}$1	108 36	108 44	108 36
m : *v*	$\bar{1}$10 : 011	—	78 41	*78 40
m : *v*	110 : 011	62 34	63 18	62 19
a : *v*	102 : 011	66 51	—	66 39
a : *m*	102 : 110	36 10	—	36 00

Zur Berechnung des Winkels *β* und des Achsenverhältnisses wurden die mit * versehenen Winkelwerte herangezogen. Die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Winkelwerten für Flächen, die nicht zur Vertikalzone gehören, sind auf mangelhafte Reflexe des Längsprismas *v* zurückzuführen.

1) Für die Braunfärbung ist die um 1 geringere Reinigungsstufe der Typen 2 gegenüber 1 verantwortlich zu machen.

2) Eine erste Serie von Winkelmessungen wurde von Herrn cand. phil. A. Streckeisen an den dünntafeligen Typen am hiesigen mineralogisch-petrographischen Institut der Universität ausgeführt.

Optisches: Mittels der Schröder van der Kolkschen Einbettungsmethode konnten an Spaltblättchen nach (010) nur die Brechungsexponenten

$n_\alpha = 1,536$ (Äthylenbromid) und
$n_\beta = 1,653$ (zirka Monobromnaphthalin)

für weißes Licht bestimmt werden. Mit diesen beiden Werten und dem bekannten Achsenwinkel (siehe unten) konnte aus der Formel

$$n_\gamma = \sqrt{\frac{\cos^2 V - 1}{\frac{\cos^2 V}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}}$$

(durch Entwickeln der Formel $\cos V$ (um n_γ) $= \frac{n_\alpha}{n_\beta} \sqrt{\frac{n_\gamma^2 - n_\beta^2}{n_\gamma^2 - n_\alpha^2}}$ nach n_γ erhalten) der Brechungsexponent $n_\gamma = 1,664$ errechnet werden. Die maximale Doppelbrechung beträgt somit $n_\gamma - n_\alpha = 0,128$.

Auf Spaltblättchen nach (010) ist im Konoskop der senkrechte Austritt einer positiven, stumpfen Bisektrix zu beobachten; die Auslöschungsschiefe beträgt $n_\beta : c[001] = 41°$ im spitzen Winkel β. Die Achsenebene steht mithin senkrecht zur Symmetrieebene und ist um 49° nach vorn geneigt. Dadurch kommt die negative, spitze Bisektrix nahezu senkrecht zu den Spaltformen π und ϱ zu stehen, aus welchem Grunde man bei der konoskopischen Untersuchung des zerstoßenen Materials hin und wieder die spitze Bisektrix beobachtet.

Der scheinbare Achsenwinkel $2E$ wurde mittels geeichtem Mikrometerokular zu 54° gemessen, woraus $2V$ (um n_α) $= 32° 4'$ errechnet wurde und sich für $2V$ (um n_γ) $57° 56'$ ergibt. In Übereinstimmung mit der Lage der Achsenebene läßt das Achsenbild der spitzen Bisektrix horizontale Dispersion der Achsenebene erkennen; gleichzeitig beobachtet man für die Achsendispersion $\varrho < v$.

Zum Studium der Kohäsionsverhältnisse sind die größeren Kristalle wenig geeignet, sie zeigen nur eine gute Spaltbarkeit nach $b(010)$. An mikroskopisch kleinen, nach (010) aufgelegten Blättchen, die Vogler aus konzentrierter und rasch abgekühlter Lösung (*HCl*-Lösung) erhalten, treten aber noch andere, ebenfalls pinakoidale Spaltbarkeiten deutlich in Erscheinung.

Diese Kriställchen zeigen dreieckige, fünfeckige und sechseckige Umrißformen (Fig. 3), die zum Teil von natürlichen Kristallflächen bzw. deren Kanten, zum Teil aber von Spaltflächen gebildet werden. Durch mikroskopische und optische Messungen konnten diese Flächen identifiziert werden:

Fig. 3a: Dreieckiger Umriß mit den Winkeln α = zirka 52°, β = zirka 43° und γ = zirka 84° gebildet von

[001] Kombinationskante (110) : (1̄10).
$\pi = (104)$ Spaltfläche
$\psi = (\bar{1}03)$ Spaltfläche.

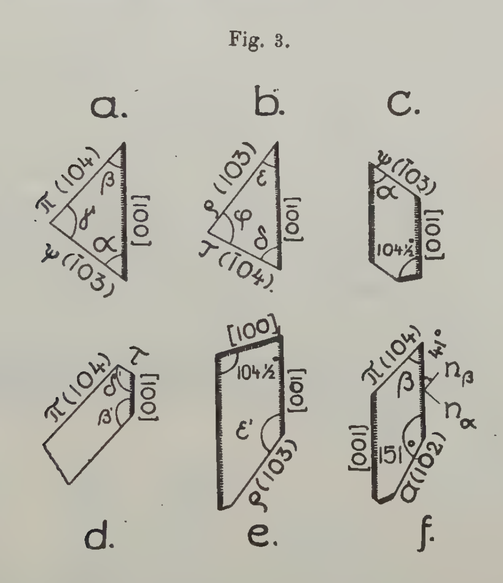
Fig. 3b: Dreieckiger Umriß mit den Winkeln δ = zirka 62°, ε = zirka 37° und φ = zirka 80° gebildet von:

[001] Kombinationskante (110) : (1̄10)
$\varrho = (103)$ Spaltfläche,
$\tau = (\bar{1}04)$ Spaltfläche.

Die Spaltflächen $\varrho(103)$, $\pi(104)$, $\tau(\bar{1}04)$ und $\psi(\bar{1}03)$ kehren auch bei den übrigen Umrißformen wieder (Fig. 3c—f). Die größeren Kriställchen zeigen häufig nach $a(102)$, $\pi(104)$ und $\psi(\bar{1}03)$ eingelagerte Interpositionen (Luftbläschen, Verunreinigungen der Lösung), die auf Ausbildung dieser Flächen in einer früheren Periode des Wachstums hindeuten.

In der Tat lassen unter dem Mikroskop verfolgte Kristallisationsvorgänge aus wässeriger Lösung erkennen, daß den auf dem Objektträger

Fig. 3.



zur Bildung gelangten mikroskopischen Kristallen andere Flächengestaltung und -Formen zukommen als den makroskopischen Typen.

1. Bei rascher Kristallisation kommt es zur Bildung von Sphärolithen, die in den peripheren Partien in divergentstrahlig angeordnete, leistenförmige Einzelindividuen mit nahezu gerader Auslöschung und einer negativen Hauptzone übergehen. Die konoskopische Untersuchung zeigt den senkrechten Austritt einer stumpfen Bisektrix (vgl. Optisches). Auf (010) kommt für einen Auslöschungswinkel von zirka 0° mit n_{α} nur die Kante [301] in Betracht, die vorliegende Begrenzungsfläche ist mithin $\psi(\bar{1}03)$.

2. Durch langsamere Auskristallisation werden dentritische Kristallskelette gebildet. Die Hauptäste entstehen durch vorauseilendes Wachstum der Kante [$\bar{2}01$], charakterisiert durch den Auslöschungswinkel $n_{\beta}:[\bar{2}01]$ zirka 13° und eine positive Hauptzone. Fiederartig angesetzte Seitenästchen durch Substanzanlagerung an $a(102)$ entstanden, sind von den Richtungen [100] und [001] begrenzt. Die frei endenden Spitzen der Hauptäste tragen kleinste Kriställchen der vorherrschenden Kombination b, m, v und a. Wachstumsbehinderung durch Anstoßen an benachbarte Kristallisationsbezirke bewirkt scharfes Abbiegen in eine neue Richtung ausgeprägten Kantenwachstums. Im Widerspiel der hemmenden Kräfte kommt aber keine einheitlich gerichtete Anordnung zustande; die Auslöschung wird undulös, so daß die Indizes der Kanten-

richtungen zwischen [101] und [201] variieren und keine richtigen Werte darstellen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels der Pyknometermethode in Xylol (Substanz löslich in Wasser) ergibt $d = 1{,}3642$ (Xylol $= 0{,}861$) oder bezogen auf das Wasser $d = 1{,}174$. Dadurch wird das Molekularvolumen des einfach-monoklinen Elementarparallelepipeds M.V. $= M/d$ zu 131,2 festgelegt. (M = Molekulargewicht = 154,1).

Der zweite Körper, das

Benzyliden-methylcamphanketon, von der Konstitution

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH.CO.CH = CH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right.$$

wurde von Rupe und Kopp[1]) im gleichen Institut wie die erste Substanz bei Anlaß ihrer Untersuchungen über optisch aktive Ketone dargestellt.

Die Verbindung $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH.CO.CH = CH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right.$ ist stark optisch aktiv, $[\alpha]_D = 78°$ in 10%iger Benzollösung. Sie besitzt jedoch ganz normale Rotationsdispersion. Der Schmelzpunkt wurde zu 100° bestimmt (schriftliche Mitteilung von Herrn Prof. Rupe).

System und Klasse:

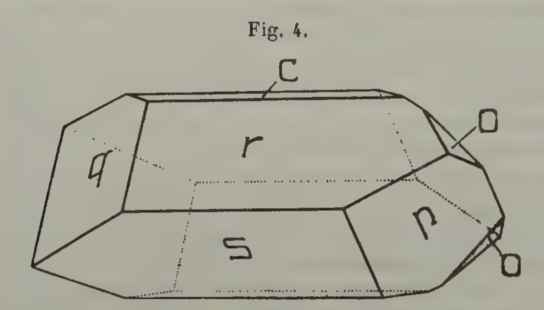
Monoklin-sphenoidisch.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1{,}0356 : 1 : 1{,}0913$.

Winkel $\beta = 89° 47'$.

Die in der Folge beschriebene Art der Flächenverteilung der idealisierten Kristalle ist zweifellos monoklin-sphenoidisch; dagegen zeigen äußerer Habitus, Achsenverhältnis, Winkel β und die in nachstehender Tabelle angegebenen Winkelwerte große Annäherung an das rhombische bzw. tetragonale System.

Fig. 4.



Die aus verdünnter, alkoholischer Lösung erhaltenen, 2—4 mm großen, hellgelben Kristalle (Fig. 4) sind nach der b-Achse gestreckt. Ihre Kristall-

1) Ernest Kopp, Über optisch aktive Ketone der Bornylens und Camphans. Diss. Basel. 1924.

tracht bestimmen die immer vorherrschend und im Gleichgewicht entwickelten Querpinakoide $r(101)$ und $s(\bar{1}01)$, sowie die schiefen Sphenoide $p(\bar{1}11)$ und $q(1\bar{1}1)$. Zumeist ist auch das Längssphenoid $o(011)$ zu beobachten, doch ist seine Ausbildung eine unvollkommene, da $(01\bar{1})$ nur an zwei von zehn untersuchten Kristallen entwickelt war. Ebenfalls meist nur einseitig angedeutet ist die Form $c(001)$. Ist $(00\bar{1})$ ausgebildet, so findet sich auch $(01\bar{1})$ vor. Diese Regelmäßigkeit in der abweichenden Ausbildung gleichwertiger Flächen ist auf die Lage der Kristalle im Lösungsmittel während des Wachstumsvorganges zurückzuführen und steht mit den dadurch bedingten Unterschieden in der Wachstumsgeschwindigkeit gleichwertiger Flächen im Zusammenhang:

Die dem Boden des Kristallisiergefäßes zugekehrten Flächen erleiden gegenüber den der Hauptmasse des Lösungsmittels zugewandten eine geringere Substanzzufuhr, sie bleiben erhalten, während die anderen Flächen durch regelmäßigere Substanzanlagerung und relativ große Wachstumsgeschwindigkeit zum Verschwinden gebracht werden.

Die Zugehörigkeit zur monoklin-sphenoidischen Klasse, d. h. das Vorhandensein einer Digyre als einziges Symmetrieelement, kommt auch im Grad der Vollkommenheit der Flächen zum Ausdruck. Die Reflexe der Flächen $s(\bar{1}01)$, $p(\bar{1}11)$ und $o(011)$ sind gut, während die Genauigkeit der Messungen durch Vizinalenstreifung der Flächen $c(001)$, $r(101)$ und $p(\bar{1}11)$ etwas beeinträchtigt wird.

		Berechnet	Gemessen
$r:c$	$(101):(001)$	—	*46° 24′
$s:c$	$(\bar{1}01):(001)$	—	*46 37
$r:s$	$(101):(\bar{1}01)$	93° 1′	92 59
$r:s$	$(101):(10\bar{1})$	86 59	86 58
$s:p$	$(\bar{1}01):(\bar{1}11)$	—	*36 58
$r:q$	$(101):(1\bar{1}1)$	36 52	36 50
$p:p$	$(\bar{1}11):(11\bar{1})$	106 4	106 1
$q:q$	$(1\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	106 16	106 16
$p:r$	$(\bar{1}11):(\bar{1}0\bar{1})$	87 35	87 32
$p:r$	$(\bar{1}11):(101)$	92 25	92 25
$q:s$	$(1\bar{1}1):(\bar{1}01)$	87 35	87 35
$q:s$	$(1\bar{1}1):(10\bar{1})$	92 25	92 29
$o:c$	$(011):(001)$	47 30	47 32
$o:o$	$(011):(01\bar{1})$	85 00	—
$o:r$	$(011):(101)$	62 14	62 19
$o:p$	$(011):(\bar{1}11)$	35 30	35 24
$o:p$	$(011):(11\bar{1})$	85 50	85 48

Spaltbarkeit ist an den leicht zerbröckelnden Kristallen nicht zu beobachten. Das spezifische Gewicht wurde an den größeren Kristallen mittels der Schwebemethode in Thouletscher Lösung zu 1,103 bestimmt. Die Untersuchung bezüglich der optischen Verhältnisse beschränkt sich auf die Beobachtung optischer Zweiachsigkeit (Achsenwinkel $2V$ groß), Feststellung einer Achsendispersion $\varrho < v$ und des positiven optischen Charakters an zerstoßenen Materialsplittern, da mangelnde Spaltbarkeit und weitgehende Lös-

lichkeit in Einbettungsmitteln die Herstellung geeigneter Präparate außerordentlich erschweren.

Januar 1925.

Mineralogisches-Petrographisches Institut
der Universität Basel.

Eingegangen den 15. Mai 1925.

2. Dr. Heinrich Schatz (Innsbruck): **Zur Diskussion der Fresnelschen Helligkeitsformel für planparallele Schnitte eines Kristalles zwischen senkrecht gekreuzten Nikols.** (Mit 5 Figuren.)

Gelegentlich der Erörterung optischer Methoden zum Studium geregelter Gefüge im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität in Innsbruck (vgl. hierzu Sander, Jahrbuch der geolog. Bundesanstalt 1923 und 1925) erwies es sich als wünschenswert, das Auftreten bei Drehung zwischen gekreuzten Nikols dunkelbleibender Mineralschliffe, abgesehen von den Schnitten senkrecht zu einer optischen Achse, eingehender zu untersuchen. Der folgenden Diskussion dürfte außer ihrem Interesse für jene Methoden, welches andernorts noch zu Worte kommen soll, insofern vielleicht ein allgemeineres Interesse zukommen, als sie eine Ergänzung wenigstens der in Innsbruck zugänglichen einschlägigen Darstellungen bildet. Jene Methoden, für welche die Deutung dunkelbleibender Schnitte in Frage kommt, sind die Verwendung des auch für mehrere andere Zwecke von Sander angeregten und von mir konstruierten Mikroskoptisches für rasche Rotation (»Rotationstisch«, 1924) und des bekannten großen Drehtisches für Schliffe (Fedorow, Bereck-Leitz).

Die hergehörige Diskussion der Fresnelschen Formel ist in Umrissen die folgende:

Die Helligkeit J^2 eines planparallelen Dünnschliffes eines Kristalls zwischen senkrecht gekreuzten Nikols ist nach A. Fresnel durch die folgende Formel gegeben:

$$J^2 = R^2 \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{180 \cdot d \cdot (\gamma_1 - \alpha_1)}{\lambda}. \qquad (1)$$

Dabei bedeutet R^2 das überhaupt mögliche Maximum dieser Intensität, φ den Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen im Polarisator und im Hauptschnitt des Kristalls, d die Dicke des Blättchens, $\gamma_1 - \alpha_1$ die Differenz der beiden Extremwerte der Brechungsindizes des Kristalles in dem bestimmt orientierten Blättchen und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes (bei monochromatischer Beleuchtung).

Zur Vereinfachung betrachten wir den Mittelwert der Intensität, den wir erhalten, wenn wir das Blättchen um seine Normale ganz herumdrehen und über alle Werte der Intensität, die dabei auftreten, mitteln. Es ergibt sich für J_m^2 die Formel

$$J_m^2 = R^2 \sin^2 \frac{180 \cdot d \cdot (\gamma_1 - \alpha_1)}{\lambda} \cdot \frac{1}{360} \int_0^{360} \sin^2 2\varphi \cdot d\varphi$$

oder, nach Ausrechnung des Integrales

$$J_m^2 = \frac{R^2}{2} \sin^2 \frac{180 \cdot d \cdot (\gamma_1 - \alpha_1)}{\lambda}. \tag{2}$$

Durch diese Mittelung scheiden wir alle jene Fälle aus, in denen J^2 durch zufällige Parallelstellung der Schwingungsrichtungen im Polarisator und im Hauptschnitt des Blättchens verschwindet; oder anders ausgedrückt: wenn J_m^2 durch eine bestimmte Wertzusammenstellung von d, $\gamma_1 - \alpha_1$ und λ verschwindet, so bleibt diese Eigenschaft bei Umdrehung um die Schliffnormale erhalten. Dieser Fall tritt z. B. bei den einachsigen Kristallen bei den isotropen Schnitten ein, wo in der Formel $\gamma_1 - \alpha_1 = 0$, und daher $J_m^2 = 0$.

Wir fragen uns jetzt, wann J_m^2 extreme Werte annimmt. Das geschieht dann, wenn in der Formel (2) der Sinus gleich Null oder gleich $+1$ oder -1 ist. Das Quadrat des Sinus wird dann gleich Null oder gleich 1. Es ist $J_m^2 = 0$ wenn

$$\frac{180 \cdot d \cdot (\gamma_1 - \alpha_1)}{\lambda} = k \cdot 180 \quad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{3}$$

und J_m^2 ein Maximum, wenn

$$\frac{180 \cdot d \cdot (\gamma_1 - \alpha_1)}{\lambda} = (2k + 1) \cdot 90 \quad (k = 0, 1, 2, \ldots). \tag{4}$$

Eine Änderung der Größen d, $\gamma_1 - \alpha_1$ und λ hat folgenden Einfluß:

a) Halten wir λ und $\gamma_1 - \alpha_1$ fest und ändern wir d, so erhalten wir nach der Bedingung in der Formel (3) und (4) $J_m^2 = 0$ für $d = \frac{k\lambda}{\gamma_1 - \alpha_1}$ und $J_m^2 =$ Maximum für $d = \frac{(2k+1)\lambda}{2(\gamma_1 - \alpha_1)}$ also $J_m^2 = 0$ für $d_0 = 0$,

$$d_1 = \frac{\lambda}{\gamma_1 - \alpha_1}, \qquad d_2 = \frac{2\lambda}{\gamma_1 - \alpha_1}, \ldots$$

und $J_m^2 =$ Maximum für

$$d'_1 = \frac{\lambda}{2(\gamma_1 - \alpha_1)}, \qquad d'_2 = \frac{3\lambda}{2(\gamma_1 - \alpha_1)}, \ldots$$

Der Fall a) ist z. B. beim Quarzkeil verwirklicht, die dunkeln Streifen entsprechen unseren Werten $d_0, d_1, d_2, \ldots$, dazwischen liegen bei $d'_1, d'_2, \ldots$ die Stellen größter Helligkeit.

b) Bei festem $\gamma_1 - \alpha_1$ und d und bei veränderlichem λ ergibt sich Dunkelheit für $\lambda = \frac{d(\gamma_1 - \alpha_1)}{k}$ und größte Helligkeit für $\lambda = \frac{2d(\gamma_1 - \alpha_1)}{2k+1}$. Aus der Kombination der Fälle a) und b) erklärt sich die Tatsache, daß die Streifen im Quarzkeil beim Übergang zu langwelligem Licht auseinanderrücken.

c) Bleibt d und λ fest und ändern wir $\gamma_1 - \alpha_1$, so verschwindet J_m^2 für

$$\gamma_1 - \alpha_1 = \frac{k\lambda}{d} \quad (k = 0, 1, 2, \ldots)$$

und es ist J_m^2 ein Maximum für

$$\gamma_1 - \alpha_1 = \frac{(2k+1)\lambda}{2d}.$$

Wir können diesen Fall etwa verwirklichen, indem wir aus einem Kristalle Blättchen verschiedener Orientierung herausschneiden. Die Kombination der Fälle a) und c) erklärt uns das Konoskopbild: Es wird ein Kristallschliff nach allen Richtungen durchleuchtet und zugleich nimmt die Dicke des Schliffes zu (entsprechend dem größeren Weg, den der Lichtstrahl bei schiefem Auftreffen zurücklegen muß. Auch für das Verhalten der Körner im Drehtisch ist die Kombination a) mit c) entscheidend.

Wir betrachten den Fall c) etwas ausführlicher. Dabei müssen die ein- und die zweiachsigen Kristalle gesondert betrachtet werden.

1. Einachsige Kristalle.

a) Denken wir uns ein Blättchen aus einem Kristall etwa von der Doppelbrechung des Quarzes (von der Zirkularpolarisation wird abgesehen). Seine Orientierung können wir auf eine Kugel beziehen derart, daß dem Pol der Kugel der Schnitt $\perp c$, dem Äquator der Schnitt $\parallel c$ entspricht. Da das Mineral einachsig ist, genügt es, einen Längenkreis auf der Kugel zu durchlaufen, um alle Orientierungen zu erhalten. Die Orientierung eines beliebigen Schnittes kann daher durch einen Winkel ϑ ausgedrückt werden, den wir von $\vartheta = 0°$ (Pol) bis $\vartheta = 90°$ (Äquator) zählen. Dem Wachsen von ϑ von $0°$ bis $90°$ entspricht eine Zunahme von $\gamma_1 - \alpha_1$ von 0 bis zum Wert der Doppelbrechung $\varepsilon - \omega$. Bei dem in der Praxis des Mikroskopierens üblichen Spielraum von α und λ bleibt der Ausdruck hinter dem Sinus in der Formel (2) unterhalb $90°$, daher steigt auch die Helligkeit J_ϑ^2 der Schnitte von $J_0^2 = 0$ bei $\vartheta = 0$ bis zu einem Maximalwert J_{90}^2 für $\vartheta = 90°$, wo J_{90}^2 ein Bruchteil von $J_{max}^2 = \frac{R^2}{2}$ ist und J_{max}^2 dann erreicht würde, wenn der Sinus in (2) gleich Eins wäre.

Für $\varepsilon - \omega = 0{,}0091$ (entsprechend dem Werte für Quarz) ergeben sich für J_{90}^2 folgende Zahlenwerte:

$\lambda = 560\,\mu\mu$	$\lambda = 585\,\mu\mu$
$d = 0{,}02$ mm	$d = 0{,}02$ mm
$J_{90}^2 = 0{,}4065\,J_{max}^2$	$J_{90}^2 = 0{,}399\,J_{max}^2$.

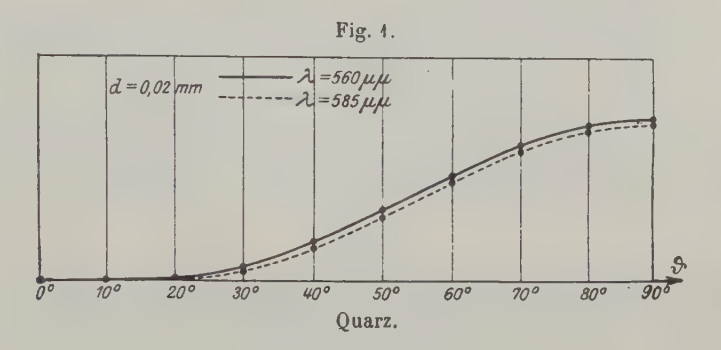
Die Fig. 1 gibt uns die Abhängigkeit von J_ϑ^2 von der Orientierung ϑ.

b) Ein ganz anderes Bild erhalten wir nun bei höher doppeltbrechenden Mineralien, etwa bei einer Doppelbrechung wie sie beim Kalkspat auftritt. Da hier für den in a) gegebenen Spielraum von d und λ der Ausdruck hinter dem Sinus in (2) bei Zunahme von ϑ von $0°$ bis $90°$ ein Vielfaches von $90°$ wird, steigt auch die Helligkeit in ihrer Abhängigkeit von ϑ nicht kontinuierlich an wie im Falle a), sondern nimmt mehrmals von Null zu einem Maximalwert zu und dann wieder zu Null ab.

Für $\omega - \varepsilon = 0{,}1720$ entsprechend dem Werte für Kalkspat, $d = 0{,}02$, $\lambda = 560\,\mu\mu$ erhalten wir für die Abhängigkeit von J_ϑ^2 von ϑ das Diagramm in Fig. 2, für $\lambda = 585\,\mu\mu$ das in Fig. 3.

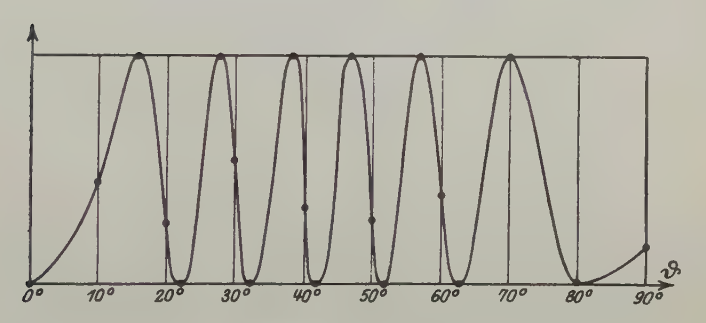
Wenn wir also eine Versuchsanordnung vor uns haben, bei welcher die Voraussetzungen der Fresnelschen Formel erfüllt sind (monochromatisches Licht, keine Zirkularpolarisation), so können wir Schnitte erhalten, die bei

Fig. 1.



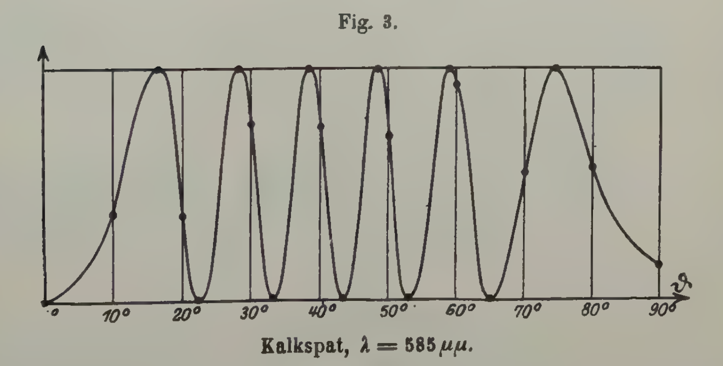
Quarz.

Fig. 2.



Kalkspat, $\lambda = 560\,\mu\mu$.

Fig. 3.



Kalkspat, $\lambda = 585\,\mu\mu$.

einer vollen Umdrehung des Mikroskoptisches dunkel bleiben, aber nicht senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind.

Umgekehrt: Wenn wir einen Schliff vor uns haben, der bei Drehung des Mikroskoptisches dunkel bleibt, so können wir daraus nicht schließen, daß

wir einen isotropen Schnitt vor uns haben. Man könnte solche Schnitte pseudoisotrop nennen.

2. Zweiachsige Kristalle.

Bei zweiachsigen Kristallen ist die Orientierung eines Blättchens durch zwei Winkel bestimmt (etwa durch Angabe der Breite ϑ und der Länge ψ auf der Bezugskugel). Wenn wir wieder ϑ vom Pol zum Äquator und ψ im Äquator zählen — es möge etwa der Meridian $\psi = 0$ die Austrittspunkte der optischen Achsen enthalten — so erhalten wir auf jedem Meridian ψ eine andere Verteilung der pseudoisotropen Schnitte. Verbinden wir auf der Kugel alle Punkte, welchen pseudoisotrope Schnitte entsprechen, miteinander,

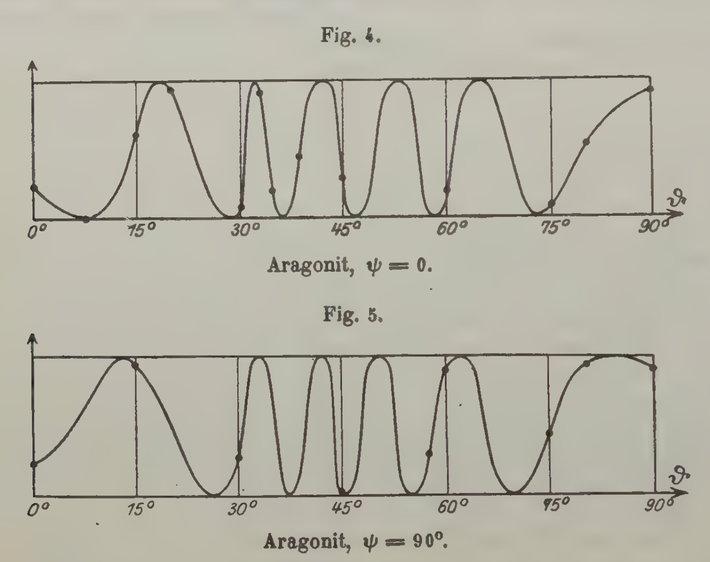


Fig. 4.

Aragonit, $\psi = 0$.

Fig. 5.

Aragonit, $\psi = 90°$.

so ergeben sich geschlossene Kurven um die Austrittspunkte der optischen Achsen. In den Fig. 4 und 5 sind die Verhältnisse für ein Mineral von der Doppelbrechung des Aragonites gezeichnet ($\alpha = 1{,}52998$, $\beta = 1{,}68098$, $\gamma = 1{,}68541$) für $\lambda = 560\,\mu\mu$, $d = 0{,}02$ mm, und zwar in Fig. 4 für den Meridian $\psi = 0$, in Fig. 5 für $\psi = 90°$.

Bei Untersuchungen in weißem Licht entsprechen diesen Kurven, welche die Lage pseudoisotroper Schnitte zusammenfassen, Kurven bestimmter Interferenzfarben. Im weißen Licht unterscheiden sich somit die pseudoisotropen Schnitte leicht von den isotropen, da jetzt an Stelle der Dunkelheit eine bestimmte Farbe tritt.

Für die Zeichnung der Figuren wurden für die durch Punkte gekennzeichneten Stellen der Kurven die Werte von $\vartheta = \gamma_1 - \alpha_1$ berechnet und daraus durch Rechnung die zugehörigen Werte von J_ϑ^2 ermittelt. Bei zweiachsigen Mineralen würde die Rechnung für $\psi \neq 0$ und $\psi \neq 90°$ ziemlich umständlich. Die Formeln für $\gamma_1 - \alpha_1$ werden dabei am einfachsten aus der Gleichung der Indexfläche hergeleitet.

Eingegangen den 12. Juni 1925.

3. B. Broomé (Stockholm): **Über Laueaufnahmen von kristallisiertem Benzol.**

In einer früheren Arbeit[1]) wurde über Debyeaufnahmen von kristallisiertem Benzol berichtet. Es wurde auch eine quadratische Form vorgeschlagen, welcher die beobachteten Sinusquadrate mit einer Genauigkeit von etwa 1,5% genügten. Dieser Deutung der Aufnahmen entsprach das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 1 \cdot 0{,}757 : 0{,}702$$

wobei die Kantenlängen des Elementarparallelepipedes folgende Werte erhielten:

$$a = 9{,}76 \text{ A.E.}$$
$$b = 7{,}39 \text{ »}$$
$$c = 6{,}85 \text{ »}$$

In diesem Elementarparallelepiped wären vier Moleküle C_6H_6. Da indessen auch andere Deutungen möglich erschienen, konnte die Frage nach der Form und Größe des Elementarparallelepipedes nicht entschieden werden. Es wurden deshalb im Winter 1923 Versuche gemacht, Laueaufnahmen von festem Benzol zu erhalten. Es gelang, mehrere solche Aufnahmen herzustellen, und zwar von verschiedenen Orientierungen. Die ausführliche Diskussion dieser Aufnahmen sei einem später erscheinenden Aufsatz vorbehalten. Die wichtigsten Ergebnisse sollen indessen hier vorläufig erwähnt werden.

Die Platten bestätigen die Zugehörigkeit zum rhombischen System, und aus den besten Platten wurden folgende Daten berechnet:

Platte I: $a:b:c = 1 : 0{,}769 : 0{,}721$
Platte II: $= 1 : 0{,}770 : 0{,}728.$

Die auftretenden Indizes lassen die gewählte Aufstellung sehr natürlich erscheinen; auch lassen sich kaum andere Aufstellungen mit den Ergebnissen der Debyeaufnahmen vereinen. Die Übereinstimmung der Zahlen dürfte innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Laueaufnahmen bestätigen somit die gewählte Indizierung der ersten Linien der Pulveraufnahmen und folglich auch das Vorhandensein von wenigstens vier Molekülen im Elementarparallelepiped. Die Möglichkeit, daß das wirkliche Elementarparallelepiped ein Multipel von diesem sei, wird am vorliegenden Material nicht wahrscheinlich gemacht.

Stockholms Högskolas röntgenografiska laboratorium.

Eingegangen den 1. Juli 1925.

1) Phys. Zeitschr. **24**, 124 (1923).

XVIII. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy.**

Phosphate. Arsenate, Antimonate, Vanadate.

A. Basische bzw. fluorhaltige, wasserfreie Salze zweiwertiger Metalle.

Libethenit, $[PO_4]^{Cu}_{Cu(OH)}$,

kommt in der Likasi-Mine, Katanga, in relativ großen (bisweilen über 1 mm langen) olivgrünen Kristallen vor. Sie zeigen den gewöhnlichen oktaedrischen Typus, der aus der Kombination der rhombischen Prismen $m\{110\}$ und $e'\{101\}$ resultiert. An einem kleinen Kristall wurde erhalten: $me' = 66^\circ$ bis $66{,}5^\circ$ (ber. $66^\circ 33'$), $e'e' = 69^\circ 57'$ bis 70° (ber. $70^\circ 8'$). (G. Cesàro und M. Bellière, Annales soc. géol. Belgique. t. XLV. Bull. 172—182 [1922]).

Triploidit, $[PO_4]^{(Mn, Fe)}_{[(Mn, Fe)OH]}$.

Siehe F. Müllbauer, Die Phosphatpegmatite von Hagendorf in Bayern (diese Zeitschr. **61**, 318—336 [1925]).

Triplit, $[PO_4]^{(Fe, Mn)}_{[(Fe, Mn)F]}$.

E. V. Shannon (Proceed. U. S. Nat. Museum 58, 437—453 [1921]) fand dieses Mineral eingebettet in tafeligen Aggregaten der Albitvarietät »Cleavelandit« in einem Pegmatit von Chatam, Connecticut, der reichlich Quarz und Lepidolith enthält. Die fleisch- bis dunkel-braunroten, einen Durchmesser von 10 cm erreichenden, unregelmäßigen Triplitmassen sind innig durchwachsen von Muskovit und tiefblauem Turmalin. Härte = 3,5. Dichte = 3,584. Die chemische Zusammensetzung geht aus den unter I angegebenen Analysenresultaten hervor. Zum Vergleich ist unter II die Zusammensetzung des Triplits von Nevada angeführt (nach Heß und Hunt, Amer. J. Sc. **36**, 51 [1913])[1].

	I	II
Unlösl.	1,17	—
MnO	52,40	57,63
CaO	3,18	2,86
MgO	0,58	1,21
FeO	4,95	1,68
P_2O_5	32,81	31,84
H_2O	0,35	—
F	9,09	7,77
	104,53	102,99
$O = F$	3,83	3,27
	100,70	99,72

1) Eine Analyse des Triplitvorkommens von Pleystein findet sich in der Arbeit von H. Laubmann und H. Steinmetz (diese Zeitschr. **55**, 523—586 [1920].

Die optischen Eigenschaften wurden von E. S. Larsen wie folgt bestimmt: $n_\alpha = 1,665$; $n_\beta = 1,673$; $n_\gamma = 1,682$; alle $\pm 0,003$. Optisch positiv, $2V$ nahe 90°. Der Pleochroismus ist deutlich: n_α = blaß rötlichbraun; n_β = fast farblos; n_γ = sehr blaß rötlichbraun. Der eisenärmere, *Mn*-reichere Triplit von Nevada zeigt niedrigere Lichtbrechung, es ist $n_\alpha = 1,650$; $n_\beta = 1,660$; $n_\gamma = 1,672$.

Über Triplit aus Pegmatiten der Umgebung von Marienbad siehe F. Sellner (diese Zeitschr. 59, 504—512 [1924]).

Adamin, $[AsO_4]^{Zn}_{Zn(OH)}$.

L. J. Spencer (Miner. Mg. 1914, 17, 114—115) fand in der Mineraliensammlung des Britischen Museums dieses seltene Mineral auf einer Druse zusammen mit farblosen Quarzkristallen, grüngelbem Jodembolit in Kubooktaedern und etwas gediegenem Silber. Das Exemplar, auf dem sich die Druse befindet, besteht aus eisenschüssigem Kalkstein und stammt von Chañarcillo, Chili, dem Originalfundorte des Adamin. Die Adaminkristalle sind glänzend und durchsichtig; sie erreichen eine Länge von 4 mm bei einer Breite von zirka 1 mm. Der Spaltwinkel ist nahe dem des Fluorites ($72^\circ 40'$ statt $70^\circ 32'$). Durch goniometrische Messungen wurden an einem braunen Kristall folgende Formen festgestellt (Reihenfolge nach der Größe der Flächen): $d\{101\}$, $m\{110\}$, $t\{120\}$, $b\{010\}$, $h\{210\}$; an einem violetten: *dtmb*. Außer braunen und violetten Kristallen fanden sich auf der Druse auch vollkommen farblose. In den gefärbten Kristallen ist die Farbe nicht gleichmäßig verteilt. Die Kristalle zeigen starken Pleochroismus, und zwar:

	brauner Kr.	violetter Kr.
In Richtung von [100]	rosarot	kräftig blaurot
[010]	gelb	rosarot mit Stich ins Gelbe
[001]	gelblich braun	tief purpurrot.

Schön ausgebildete Adaminkriställchen fand H. Ungemach (Bull. soc. fr. minéral. 44, 122—127 [1921]) in Rissen von Smithsonit von Laurium, Griechenland. Sie sind von hellgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche, vollkommen durchsichtig und sehr flächenreich. Aus den Winkelwerten $(110):(010) = 45^\circ 40'$ und $(011):(010) = 54^\circ 32'$ berechnete Ungemach das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 0,9770:1:0,7124$. Folgende 20 Formen wurden festgestellt (die mit einem Sternchen versehenen sind neu für Adamin): {001}, {103}, {102}*, {203}*, {101}, {210}, {110}, {120}, {250}*, {140}*, {011}, {053}*, {010}, {111}, {212}*, {311}*, {412}*, {421}*, {121}*, {231}*.

Nach A. H. Means (Am. Journ Sci. 41, 125—130 [1916]) kommt Adamin im Tintic Distrikt, Utah, in grünlichweißen Kristallblättchen auf Brauneisenstein vor.

Sarkinit, $[AsO_4]^{Mn}_{Mn(OH)}$.

An nach {100}-tafeligen Kristallen von Långban bestimmte G. Flink (Geol. För. Förh. 46, 661—670 [1924]) die Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $p\{021\}$, $s\{032\}$, $q\{011\}$, $e\{\bar{1}01\}$, $d\{\bar{2}01\}$, $f\{\bar{3}01\}$, $k\{\bar{2}11\}$, $l\{\bar{4}32\}$, $g\{421\}$ und $h\{821\}$ auf Grund folgender Winkelmessungen:

	Gemessen	Berechnet $a:b:c = 2,0013:1:1,5154$ $\beta = 62^\circ 14'$
$c(001):a(100)$	$= 62^\circ 36'$	$62^\circ 14'$
$m(110):a(100)$	$= 60\ 31$	$60\ 33$
$b(010):a(100)$	$= 89\ 44$	$90\ 00$
$f(\bar{3}01):a(\bar{1}00)$	$= 26\ 00$	$26\ 50$
$d(\bar{2}01):a(\bar{1}00)$	$= 40\ 24$	$40\ 10$
$e(\bar{1}01):a(\bar{1}00)$	$=$ —	$71\ 47$
$q(011):c(001)$	$= 53\ 53$	$53\ 51$
$s(032):c(001)$	$= 64\ \ 3$	$63\ 36$
$p(021):c(001)$	$= 69\ 26$	$69\ 33$
$b(010):c(001)$	$= 90^\circ 13'$	$90^\circ 00'$
$g(421):a(100)$	$= 42\ 32$	$42\ 13$
$g(421):c(001)$	$= 35\ 22$	$35\ 26$
$h(821):a(100)$	$= 29\ 07$	$29\ 15$
$k(\bar{2}11):b(010)$	$= 45\ 48$	$45\ 39$
$k(\bar{2}11):a(\bar{1}00)$	$= 57\ 00$	$56\ 52$
$l(\bar{4}32):b(010)$	$= 34\ 13$	$34\ 19$

Die optischen Eigenschaften wurden von E. Dahlström wie folgt festgestellt: $2E = 99^\circ 45'$ ($535\ \mu\mu$), $108^\circ 45'$ ($589\ \mu\mu$), $113^\circ 30'$ ($671\ \mu\mu$). $n' = 1,8085$, $n'' = 1,8065$, $n''' = 1,7930$.

Eine chemische Analyse führte G. K. Almström aus; die Resultate lauten:

As_2O_5	42,55	.185		1,00
MnO	50,60	.714		3,86
FeO	0,15	.002	} 0,049	} 0,26
CaO	1,09	.019		
MgO	0,29	.007		
Na_2O	1,30	.021		
H_2O	3,44	.191		1,03
Al_2O_3	0,10			
Unlösl.	0,14			
	99,66%			

Dichte $= 4,178$ bei 15°.

Die Formel $As_2O_5 . 4MnO . H_2O$ verlangt $As_2O_5 = 43,2$; $MnO = 53,4$; $H_2O = 3,4$.

Olivenit, $[AsO_4]_2Cu_3 . Cu(OH)_2$,

beobachtete K. Biehl (Beiträge zur Kenntnis der Mineralien der Erzlagerstätten von Tsumeb, Dissertation 1919, Münster) auf einigen der von ihm untersuchten Stufen von Tsumeb. In Hohlräumen schwärzlich olivengrüner, dichter Massen, die teilweise radialfaserige, halbkugelige Aggregate bilden, fanden sich Krusten schwärzlich olivengrüner, rhombischer Kriställchen bis zu 2 mm Größe. Sie sind vertikal säulig begrenzt und lassen mit bloßem Augen die Kristallformen deutlich erkennen. Die Flächen der Prismenzone sind vertikal gestreift, gebogen und uneben, die Domenflächen löcherig und rauh. Gute Signalbilder konnten nicht erhalten werden. Die Kristalle sind flächenarm; in der Hauptsache treten $\{110\}$ und $\{011\}$ auf, dazu das Makropinakoid und ein weiteres Brachydoma. An 10 Kristallen wurden folgende Winkelmessungen erhalten:

	Gemessen	Grenzwerte	Berechnet
$110:1\bar{1}0$	86° 25′	86° 19′ — 86° 30′	86° 26′
$110:100$	43 13 20″	43 9 — 43 17	43 13
$011:0\bar{1}1$	67 48 16	67 39 — 67 58	67 51

Das Achsenverhältnis wurde zu $a:b:c = 0{,}93934 : 1 : 0{,}67239$ berechnet. Chemisch erwiesen sich die Kristalle als reines basisches Kupferarsenat. Eine Analyse der radialfaserigen Masse ergab:

CuO	FeO	As_2O_5	H_2O (Glühverl.)	Summe
52,67	2,78	39,76	4,09	99,30

Higginsit, $[AsO_4]^{Cu}_{Ca(OH)}$.

Dieses neue Mineral der Olivenitgruppe haben Ch. Palache und E. V. Shannon beschrieben (Amer. Miner. 5, 155—157 [1920] und Ch. Palache, ebenda 159—164). Es stammt von der Higgins-Mine, Bisbee, Arizona, wo es immer zusammen mit Manganerzen (Psilomelan, Braunit, Pyrolusit) vorkommt, gelegentlich tritt noch Baryt hinzu. Auf den untersuchten Stufen fand sich Higginsit in gelblichgrünen, körnigen Massen und in lebhaft malachitgrünen, bis zu 5 mm großen Kristallen. Das Pulver ist gelblichgrün mit einem Stich ins bräunliche. Die chemische Analyse wurde an der körnigen Masse ausgeführt, das Material, soweit möglich, von der *Mn*-haltigen Gangart befreit. Die erhaltenen Resultate lauten:

		Mol.-Verhältn.		
CuO	28,67	0,3603	1,93	2
CaO	20,83	0,3712	1,99	2
V_2O_5	1,97	0,1901	1,02	1
As_2O_5	41,23			
H_2O^-	0,08			
H_2O^+	3,41	0,1892	1,02	1
Fe_2O_3	0,48			
MnO	2,84			
Gangart (Unlösl.)	0,86			
Total	100,37			

Das Mol.-Verhältnis ist nach Abzug von Mangan, Eisen und dem unlöslichen Rest berechnet worden, da diese Bestandteile als von der Gangart herrührend betrachtet werden. Das Verhältnis gibt die oben angeführte Formel, wobei ein kleiner Teil von *As* durch *V* ersetzt wird.

Die Kristalle gehören dem rhombischen System an; sie zeigen folgende Formen: $a\{100\}$, $B\{210\}$, $C\{320\}$, $m\{110\}$, $g\{120\}$, $j\{140\}$, $u\{011\}$, $e\{102\}$, $z\{101\}$, $y\{302\}$, $o\{111\}$, $p\{122\}$, $r\{342\}$, $s\{528\}$, $A\{746\}$, $x\{326\}$. Zwei Habitustypen sind vorherrschend: ein prismatischer und ein domatischer; letzterer bisweilen von nahezu oktaedrischer Ausbildung.

Winkeltabelle.

	Symbol	Berechnet φ	Berechnet ϱ	Gemessen φ	Gemessen ϱ	Grenzen φ	Grenzen ϱ
a	100	90° 00′	90° 00′	90° 00′	90° 00′	—	—
B	210	72 40	90 00	72 40	90 00	72° 08′—73° 12′	—
C	320	67 24	90 00	68 03	90 00	67 20 —68 48	—
m	110	58 02	90 00	58 03	90 00	57 48 —58 15	—

	Symbol	Berechnet		Gemessen		Grenzen	
		φ	ϱ	φ	ϱ	φ	ϱ
g	120	38° 42′	90° 00′	38° 32′	90° 00′	38° 17′—38° 47′	—
j	140	21 50	90 00	21 52	90 00	20 59 —22 33	—
u	011	00 00	38 27	00 00	38 24	—	38° 06′—38° 47′
e	102	90 00	32 27	90 00	32 28	—	32 18 —32 50
z	101	90 00	50 51	90 00	52 11	—	—
y	302	90 00	62 20	90 00	62 20	—	62 04 —62 39
o	111	58 02	56 18	58 02	56 09	57 39 —58 18	55 54 —56 30
p	122	38 42	45 30	38 38	45 38	38 00 —39 40	44 50 —46 00
r	342	50 14	68 04	50 15	68 06	50 00 —50 39	67 19 —68 35
s	528	75 59	39 20	76 41	39 25	—	—
A	746	70 22	57 36	70 00	59 34	—	—
x	326	67 24	34 34	67 53	34 33	—	—

Das berechnete Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6242:1:0{,}7940$ zeigt die nahe Verwandtschaft mit Descloizit [.6368 : 1 : .8045] und Olivenit [$(\frac{2}{3}a)$.6264 : 1 : 6726]. Die Härte des Minerals ist zirka 4,5, die Dichte = 4,33. Die optischen Eigenschaften sind nach T. Matsumoto: $n_\beta > n_\alpha > 1{,}745$; Doppelbrechung etwa 0,030. Optische Orientierung: $n_\alpha = a$ (= spitze Bisektrix?), $n_\beta = b$, $n_\gamma = c$. Der Achsenwinkel ist groß, Dispersion $v > \varrho$ (wenn opt. negativ). Absorption: $n_\beta > n_\alpha > n_\gamma$. Pleochroismus: n_α = grün, n_β = gelbgrün, n_γ = blaugrün.

Tilasit, $[AsO_4]Ca(MgF)$.

In zwei Arbeiten beschreibt G. Aminoff (Geol. Fören. Förh. **40**, 441—444 [1918] und ebenda **45**, 144—159 [1923]) ein Vorkommnis von Långbanshyttan. Die Kristalle sind farblos. Sie treten in Büscheln auf, wobei die Einzelindividuen, die selten 1 mm erreichen, oft hypoparallele Verwachsungen bilden. Alle Kristalle sind Zwillinge nach $a\{100\}$. Folgende Formen wurden festgestellt (monokline Hemiedrie): $b\{010\}$, $m_1\{\bar{1}10\}$, $y_1^*\{\bar{1}12\}$, $x_1^*\{\bar{1}11\}$, $o\{\bar{1}31\}$, $e^*\{\bar{1}01\}$, $q^*\{012\}$, $v_1^*\{\bar{1}13\}$, $h_1^*\{\bar{2}21\}$, $u^*\{\bar{3}12\}$ (in H. Smiths Aufstellung, Min. Mg. **16**, 84 [1911—13]). Die mit einem Sternchen versehenen sind neu. Deutliche Spaltbarkeit nach $\{\bar{1}01\}$. In der ersten Arbeit werden folgende Winkelmessungen angegeben (der Berechnung wurde das von H. Smith angegebene Achsenverhältnis zugrunde gelegt, $a:b:c = 0{,}7503:1:0{,}8391$; $\beta = 120° 59\frac{1}{2}'$):

	Gemessen (Mittel)	Berechnet
$(110):(1\bar{1}0)$	65° 20′	65° 30′
$(010):(110)$	57 45	57 15
$(010):(\bar{1}12)$	66 53	67 16
$(010):(\bar{1}31)$	25 44	25 54
$(\bar{1}\bar{3}1):(\bar{1}31)$	128 10	128 12
$(\bar{1}31):(\bar{1}01)$	64 2	64 6
$(\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}12)$	45 52	45 28
$(\bar{1}10):(\bar{1}31)$	44 43	45 44
$(\bar{1}31):(\bar{1}11)$	29 5	29 39
$(\bar{1}10):(\bar{1}12)$	74 52	75 33
$(\bar{1}31):(\bar{1}12)$	46 35	46 28
$(\bar{1}12):(\underline{112})$	5 38	5 31

In der zweiten Arbeit wird das Achsenverhältnis neu berechnet, es ist $a:b:c = 0{,}7436:1:0{,}8454$, $\beta = 121° 00'$; folgende ϱ- und φ-Werte werden angegeben:

		Berechnet ϱ	Berechnet φ	Gemessen ϱ	Gemessen φ
b	010	$90^\circ 00$	$0^\circ 00'$	—	—
m_1	$\bar{1}10$	90 00	$\overline{57}$ 29	$89^\circ 56'$	$57^\circ 36'$
e	$\bar{1}01$	35 58	$\overline{90}$ 00	35 33	—
q	012	36 18	54 52	36 42	55 11
v_1	$\bar{1}13$	17 55	29 22	17 58	29 34
y_1	$\bar{1}12$	23 08	$\bar{8}$ 24	23 06	$\bar{7}$ 48
x_1	$\bar{1}11$	48 02	$\overline{40}$ 38	48 19	$\overline{40}$ 27
h_1	$\bar{2}21$	69 23	$\overline{50}$ 31	67 41	$\overline{49}$ 10
u_1	$\bar{3}12$	55 26	$\overline{73}$ 04	55 20	$\overline{72}$ 54
o	$\bar{1}31$	73 15	$\overline{15}$ 58	—	—

13 Kristalle zeigten die in nachstehender Tabelle angeführten Kombinationen:

	b	m_1	e	q	v_1	y_1	x_1	h_1	u_1
1	+	+	·	·	·	+	+	·	+
2	+	+	·	+	+	+	+	·	+
3	+	+	·	·	+	+	+	·	+
4	+	+	+	·	+	+	+	·	+
5	+	+	+	·	·	+	+	·	+
6	+	+	·	·	·	+	+	·	+
7	+	+	·	·	·	+	+	·	+
8	+	+	·	·	·	+	+	·	+
9	+	+	+	·	·	+	+	·	+
10	+	+	·	·	·	+	+	+	·
11	·	+	·	·	·	+	·	+	·
12	+	+	+	·	·	+	·	·	·
13	+	+	+	·	+	+	·	·	·

Die positive Bisektrix steht senkrecht auf $\{010\}$. Eine Auslöschungsrichtung bildet an den nach $\{010\}$ tafelförmigen Zwillingen einen Winkel von 30° mit der Zwillingsnaht im spitzen Winkel β.

Von R. Mauzelius wurden vier neue Analysen ausgeführt. Die Resultate lauten:

	I	II	III	IV[1]
As_2O_5	50,08	50,83	51,13	48,33
Sb_2O_5	Sp.	n. best.	n. best.	—
P_2O_5	n. best.	n. best.	0,10	—
FeO	0,90	0,46	0,21	—
MnO	n. best.	n. best.	0,05	0,15
CaO	24,18	25,60	25,69	25,27
BaO	—	—	—	0,62
MgO	20,54	18,26	18,12	17,32
H_2O	0,95	n. best.	0,43	0,07
F	n. best.	n. best.	7,45	7,95
Cl	n. best.	n. best.	Sp.	—
CO_2	—	—	—	0,83
Unlösl.	0,27	0,06	0,08	2,61
			103,26	103,15
$-F=O$			3,04	3,35
			100,22	99,80
Dichte			3,76	3,79

1) Die Korrektur der in der Originalarbeit enthaltenen Druckfehler s. Bd. 46, S. VII.

Descloizit, $[VO_4]^{(Pb, Zn)}_{Pb(OH)}$,

füllt Spalten und Breccien aus im Otavi-Dolomit, Grootfontein Distrikt, Südwest-Afrika-Protektorat (P. A. Wagner, South African Journ. Sci. **19**, 142—145 [1922]). Die bis zu 1,7 cm großen Kristalle sind von prismatischem Habitus, bestehen jedoch gewöhnlich aus subparallelen Verwachsungen vieler Individuen. Ihre Farbe ist grün von verschiedenen Tönen und deutlichem Pleochroismus. U. d. M. nimmt man wahr, daß sie aus abwechselnden grünlichen und bräunlichen Zonen aufgebaut sind. Erkannt wurden die Formen {111}, {110}, {021}, zweifelhaft sind {012}, {130}. Eine chemische Analyse an ausgelesenen Kristallen ergab 22% V_2O_5 und 3,8% Cu. Begleitmineralien sind Quarz und Calcit.

Cuprodescloizit, $[VO_4]^{(Cu, Pb, Zn)}_{Pb(OH)}$,

findet sich nach O. Pufahl (Centralbl. f. Min. 1920, S. 294) in Gesellschaft mit Mottramit in einem verkieselten, häufig eisenschüssigem Dolomit in der Nähe von Tsumeb, Südwestafrika. Die bis zu 3 mm großen charakteristischen Pyramidenspitzen sind von dunkelolivgrüner bis schwärzlicher Färbung, vereinzelt auch mit metallisch-glänzendem, gelblichem Schein. An innig verwachsenen, kleinen Kristallen wurde eine Analyse ausgeführt, die folgende Resultate ergab (I):

	I	II	III
PbO	54,90	54,89	55,40
CuO	16,27	16,27	19,76
ZnO	3,51	3,51	
Fe_2O_3 und MnO	Sp.	—	—
V_2O_5	21,69	21,68	22,60
As_2O_5	1,36	1,36	
H_2O	2,29	2,29	2,24
H_2O hygrosk.	0,04	—	—
SiO_2	0,07	—	—
	100,13	100,00	100,00

Unter II sind, unter Abzug von SiO_2 und hygroskopischem Wasser, die Resultate auf 100 berechnet, unter III ist die theoretische Zusammensetzung der Formel $4(Cu, Pb)O.V_2O_5.H_2O$ unter Annahme äquivalenter Mengen Cu und Pb angegeben.

Die Molekularzahlen für PbO und $(CuO + ZnO)$ stehen im Verhältnis 1 : 1. In keiner der vielen untersuchten Stufen konnten Cl und P_2O_5 nachgewiesen werden. Die Dichte des Minerals ist 6,19, die Härte = 3.

Das von Goyder (1900) in seiner Abhandlung über Sulvanit als Vanadium-Ocker beschriebene Material wurde von W. T. Schaller (Am. J. Sci. [4] **39**, 404—406 [1915]) einer Nachprüfung unterzogen und als Cuprodescloizit identifiziert.

Pyrobelonit, $[VO_4]^{(Pb, Mn)}_{Pb(OH)}$.

So nennt G. Flink (Geol. Fören. Förh. **41**, 433—447, [1919]) ein neues Blei-Mangan-Vanadat von Långbanshyttan. Der Name ist abgeleitet aus $\pi\tilde{\upsilon}\varrho$ = Feuer und $\beta\varepsilon\lambda\acute{o}\nu\eta$ = Nadel, weil die nadelförmigen Kristalle meistens von feuerroter Farbe sind. Das Mineral kristallisiert rhombisch holoedrisch; aus den Winkeln $110 : 1\bar{1}0 = 77°36'$ und $201 : \bar{2}01 = 116°36'$ wurde das Achsenverhältnis $a : b : c = 0,80402 : 1 : 0,65091$ berechnet. Beobachtet

wurden die Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $e\{201\}$, $c\{001\}$, $d\{011\}$, $f\{031\}$, $p\{111\}$ und $o\{221\}$. Alle Kristalle sind langprismatisch mit vorherrschenden Prismenflächen; die Endbegrenzung ist entweder eine pyramidale (wenn außer Domen auch Pyramiden auftreten) oder eine domatische (wenn nur Domen mit oder ohne Basis vorhanden sind).

Winkeltabelle.

		Gefunden	Berechnet
$m:m$	$110:1\bar{1}0$ =	77° 36′	—
$m:m$	$110:\bar{1}10$ =	102 25	102° 24′
$a:m$	$100:110$ =	38 57	38 48
$n:m$	$120:110$ =	19 35	19 19
$e:a$	$201:100$ =	31 42	—
$e:e$	$201:\bar{2}01$ =	116 17	116 35
$d:d$	$011:0\bar{1}1$ =	65 51	66 7
$f:d$	$031:011$ =	29 53	29 46
$p:m$	$111:110$ =	43 56	43 55
$p:p$	$111:\bar{1}11$ =	92 20	92 8
$e:m$	$201:110$ =	48 32	48 28
$e:p$	$201:1\bar{1}1$ =	32 29	32 12
$c:a$	$001:100$ =	89 49	90 00
$d:c$	$011:001$ =	33 1	33 3

Die Stengel zeigen gerade Auslöschung und keinen Pleochroismus trotz der tiefroten Farbe. Die optische Achsenebene $=\{001\}$, Längsrichtung positiv, $n_\beta = c$; n_α vermutlich $= a =$ spitze Bisektrix; Brechungsindizes höher als die der gewöhnlichen Immersionsflüssigkeiten. Die Härte des Minerals ist 3,5. Spaltbarkeit konnte nicht konstatiert werden. Die Farbe des Pulvers ist orangegelb oder rötlich. Die Dichte = 5,377.

An 0,48 g Material führte R. Mauzelius zwei Analysen aus. Im Mittel sind die Resultate:

V_2O_5	20,03	0,110 }	0,110	2,00
P_2O_5	0,05	— }		
PbO	48,82	0,219	0,219	3,98
FeO	0,47	0,007 }		
MnO	25,01	0,352 }	0,388	7,05
MgO	0,60	0,015 }		
CaO	0,79	0,014 }		
H_2O	(3,02)	—	0,168	3,05
SiO_2	0,21			
	100,00			

Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet. Das Mineral schmolz schon bei schwachem Glühen und verlor dabei 1,84% an Gewicht; da das Mangan beim Erhitzen wahrscheinlich oxydiert wurde, gibt der Gewichtsverlust nur einen Teil des Wassers an. Chlor und Fluor sind nicht vorhanden. Die chemische Zusammensetzung des Pyrobelonites ist am nächsten der des Descloizites. Auch nach ihrem kristallographischen Bau sind die beiden Mineralien offenbar sehr nahe verwandt; bei beiden ist die Längsrichtung als c-Achse gewählt worden, es entspricht jedoch die c-Achse des einen Minerals der a-Achse des anderen.

Cornetit, $[PO_4]_2Cu_3 . 3\,Cu(OH)_2$.

Zu Ehren des belgischen Geologen J. Cornet gab H. Buttgenbach (Les minéraux et les roches, Liège 1917, S. 452) diesen Namen einem von G. Cesàro untersuchten Mineral von Katanga, Belgisch-Kongo (Annales de la soc. géol. de Belgique 1912, Annexe au 39, 41—48). Dasselbe Mineral entdeckte J. L. Popham in Bwana Mkuba, Nord-Rhodesia, worüber A. Hutchinson der Mineralogischen Society am 11. November 1913 einen Bericht vorlegte. Späterhin wurde dieses zweite Vorkommen von A. Hutchinson und A. M. Macgregor näher untersucht und im Min. Mg. (19, 225—232 [1921]) beschrieben, sodann von G. Cesàro (Annales de la soc. géol. de Belgique 45, 1922, Bull. 102—108) mit dem Katangaer Vorkommen verglichen. In Rhodesia tritt Cornetit als krislalline Kruste von pfauenblauer Farbe auf, auch in grünlich blauen Kriställchen von rhombisch holoedrischer Symmetrie. Die meisten der Kriställchen zeigen die Kombination (Cesàros Aufstellung): $m\{110\}$ und $d\{102\}$, bei einigen tritt noch $v\{221\}$ hinzu. Cesàro hatte außerdem die Form $p\{111\}$ beobachtet. Die gemessenen Winkelwerte und die berechneten Achsenverhältnisse gibt nachstehende Tabelle an:

	Rhodesia		Katanga	
	$a:b:c = 0{,}9855:1:0{,}7591$		$a:b:c = 0{,}9844:1:0{,}7679$	
Winkel	Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet
$110:\bar{1}10$	90° 50′	*	90° 54′	*
$102:\bar{1}02$	42 9	42° 8′	42 22—42	42° 37′
$110:221$	24 48	*	24 33	*
$221:111$	—	17 56½	17—18°	17 52
$221:2\bar{2}1$	79 21	79 11	—	79 18
$221:\bar{2}21$	80 20	80 33	—	80 49
$110:102$	74 53	75 10	74° 51′	74 59½
$221:102$	51 13	51 24½	50½—52°	51 29½
$111:102$	—	34 47½	35—35½°	34 57½

Einige Kristalle von Rhodesia schienen Zwillinge zu sein nach einer Fläche $\{0kl\}$. Die Härte des Minerals = 4 bis 5 (nach Cesàro 5 bis 5,5), die Dichte (korrigiert) = 4,10. Die optische Achsenebene = (001), die spitze negative Bisektrix steht senkrecht auf $\{100\}$. Der optische Achsenwinkel ist klein: $2V$ = zirka 32° 40′ für grünes Licht (Rhodesia). Nach H und M ist $n_\alpha = 1{,}765$ (approx.), n_γ beträchtlich größer als 1,78.

Eine chemische Analyse des Vorkommens von Rhodesia ergab nach Abzug des unlöslichen Restes die in Kolonne I angeführten Werte; in Kolonne II ist das daraus berechnete Molekularverhältnis angegeben, unter III die theoretische Zusammensetzung für $2\,Cu_3[PO_4]_2 . 7\,Cu(OH)_2$, unter IV diejenige für $Cu_3[PO_4]_2 . 3\,Cu(OH)_2$.

	I	II	III	IV
CuO	71,30%	6,38	71,60	70,88
P_2O_5	19,96	1,00	19,67	21,10
H_2O	8,73	3,45	8,73	8,02

Außerdem wurden noch Spuren von Eisen und Mangan nachgewiesen, aber weder Kobalt, noch Nickel oder Calcium konnten entdeckt werden; Cesàro hatte in dem von ihm untersuchten Vorkommen qualitativ Kobalt gefunden. A. Schoep (Min. Mg. 19, 301—302 [1922]), der das Katangaer

Vorkommnis mikrochemisch untersuchte, ist der Meinung, daß das Kobalt von einem schwarzen Mineral (Heterogenit?) herrührt, welches sich in Form von winzigen Flecken im weißen, talkführenden Gestein befindet, auf dem die Cornetitkriställchen aufsitzen. Sorgfältig unter einem Zeiss-Binokular ausgelesenes und von Beimengungen befreites Material gab keine Reaktion auf *Co*.

Aus den Analysenresultaten von Hutchinson und Macgregor und dem von diesen Autoren gegebenen Bericht über den Gang der Analyse glaubt Cesàro schließen zu dürfen, daß dem Mineral die Formel $Cu_3[PO_4]_2 . 3\,Cu(OH)_2$ zukommt. Diese Verbindung wäre dann dimorp: rhombisch kristallisierend mit $2E = 55°$ (nach Cesàro) in Cornetit und monoklin kristallisierend mit $2E = 95$ in Lunnit, einer Pseudomalachitvarietät (Des Cloizeaux, Manuel de Minéral. 2, 521—523 nach Miller). Übrigens ist Cesàro der Meinung, daß die von Des Cloizeaux beschriebenen Lunnitkristalle identisch sind mit dem Dihydrit, dem Schrauf die Formel gibt: $Cu_3(PO_4)_2 + 2\,Cu(OH)_2$ (G. Cesàro und M. Bellière, Annales soc. géol. Belgique, **45**, 172—181 [1922]). In der letztgenannten Arbeit veröffentlichen die Verfasser ihre Untersuchungen an einigen Mineralien von Katanga, darunter auch an

Pseudomalachit, $3\,Cu_3(PO_4)_2 . 8\,Cu(OH)_2$ (?).

Dichte, bläulich grüne Masse von zonarer Struktur, ähnelt dem Malachit. Die optische Prüfung zeigt, daß sie aus radialgestreckten Kriställchen besteht, die gerade auslöschen. Es zeigen jedoch die Fasern verschieden starke Doppelbrechung; Verfasser vermuten, daß es sich um homogenes Material handelt, daß aber optisch verschieden orientierte Elemente, die alle nach einer Richtung gestreckt sind, miteinander verbunden sind. Das spezifische Gewicht wurde zu 3,58 bestimmt, die Härte ist 4,5 bis 5. Eine quantitative chemische Analyse ergab folgende Resultate:

		Mol.-Verh.	
H_2O bei 200°	0,40	0,222	
SiO_2	0,08	0,013	
$\{Al_2O_3$	1,84	0,180	
$\{P_2O_5$	0,65	0,046	} 1,482
P_2O_5	20,39	1,436	
CuO	69,98	8,836	
H_2O	7,25	4,028	
	100,59		

Werden nur CuO, P_2O_5 und H_2O in Betracht gezogen, so erhält man die oben angegebene Formel, sie entspricht der Verbindung eines Moleküls des dibasischen Phosphates mit zwei Molekeln des tribasischen Phosphates.

Allaktit, $Mn_3[AsO_4]_2 . 4\,Mn(OH)_2$,

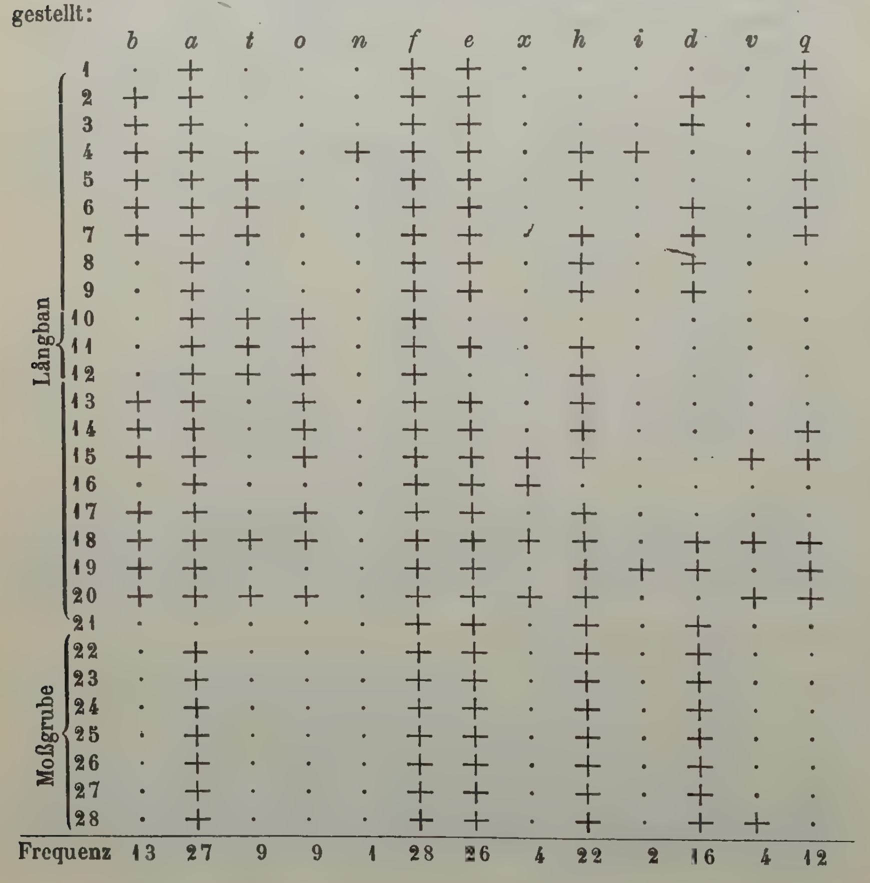
wurde im Jahre 1884 von A. Sjögren (Geol. För. Förh. 7, 109) als neues Mineral beschrieben. Der Originalfundort ist die Moßgrube auf dem Nordmarksfelde. In Långbanshyttan ist Allaktit nach G. Aminoff (Geol. Fören. Förh. 43, 24—52 [1921]) eines der wichtigsten und interessantesten Mineralien. Es ist charakteristisch für die Mineralassoziationen der Kalkspatspalten. Aminoff hat an 21 Kristallen von Långbanshyttan und sieben Kristallen aus der Moßgrube Messungen ausgeführt. Dabei zeigte es sich, daß bei Sjögrens

Aufstellung einige Formen im Verhältnis zu ihrer Frequenz zu hohe Indizes erhalten; deswegen wurde eine andere Aufstellung gewählt. Die Transformationsformeln für die beiden Aufstellungen und die Aufstellung in Goldschmidts Index sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Aminoff	Sjögren Gdt. W. T. Atlas	Goldschmidts Index
pq	$p\frac{4q}{3}$	$\frac{1}{p}\frac{4q}{3p}$
$p\frac{3q}{4}$	pq	$\frac{1}{p}\frac{q}{p}$
$\frac{1}{p}\frac{3q}{4p}$	$\frac{1}{p}\frac{q}{p}$	pq

In der neuen Aufstellung sind die vom Verfasser beobachteten sicheren Formen die folgenden (Sjögrens Buchstaben sind beibehalten): $b\{010\}$, $a\{100\}$, $t^*\{120\}$, $o\{110\}$, $n\{430\}$, $f\{210\}$, $e\{101\}$, $x^*\{301\}$, $h\{\bar{1}01\}$, $i\{121\}$, $d\{131\}$, $v^*\{\bar{2}11\}$, $q^*\{011\}$. (Die mit Sternchen versehenen sind neu).

In nachstehender Tabelle sind die beobachteten Kombinationen zusammengestellt:



		b	a	t	o	n	f	e	x	h	i	d	v	q
Långban	1	·	+	·	·	·	+	+	·	·	·	·	·	+
	2	+	+	·	·	·	+	+	·	·	·	+	·	+
	3	+	+	·	·	·	+	+	·	·	·	+	·	+
	4	+	+	+	·	+	+	+	·	+	+	·	·	+
	5	+	+	+	·	·	+	+	·	+	·	·	·	+
	6	+	+	+	·	·	+	+	·	·	·	+	·	+
	7	+	+	+	·	·	+	+	·	+	·	+	·	+
	8	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	9	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	10	·	+	+	+	·	+	·	·	·	·	·	·	·
	11	·	+	+	+	·	+	+	·	+	·	·	·	·
	12	·	+	+	+	·	+	·	·	+	·	·	·	·
	13	+	+	·	+	·	+	+	·	+	·	·	·	·
	14	+	+	·	+	·	+	+	·	+	·	·	·	+
	15	+	+	·	+	·	+	+	+	+	·	·	+	+
	16	·	+	·	·	·	+	+	+	·	·	·	·	·
	17	+	+	·	+	·	+	+	·	+	·	·	·	·
	18	+	+	+	+	·	+	+	+	+	·	+	+	+
	19	+	+	·	·	·	+	+	·	+	+	+	·	+
	20	+	+	+	+	·	+	+	+	+	·	·	+	+
	21	·	·	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
Moßgrube	22	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	23	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	24	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	25	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	26	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	27	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	·	·
	28	·	+	·	·	·	+	+	·	+	·	+	+	·
Frequenz		13	27	9	9	1	28	26	4	22	2	16	4	12

Winkeltabelle. Allaktit. Monoklin holoedrisch

$a : b : c = 0{,}8206 : 1 : 0{,}4508;\ \beta = 95^\circ 37'$.

Buchst.	Symbol	Gemessen φ	Gemessen ϱ	Berechnet φ	Berechnet ϱ
b	010	—	—	0°00′	90°00′
a	100	—	—	90 00	90 00
t	120	31°33′	90°14′	31 28	90 00
o	110	51 10	90 02	50 46	90 00
n	430	59 23	90 00	58 31	90 00
f	210	67 39	90 00	67 47	90 00
e	101	89 58	33 00	90 00	33 02
x	301	89 53	60 16	90 00	60 19
h	$\bar{1}01$	$\overline{89}$ 51	24 25	$\overline{90}$ 00	24 24
i	121	35 27	47 52	35 48	48 01
d	131	26 02	56 03	25 41	56 19
v	$\bar{2}11$	$\overline{65}$ 28	47 14	$\overline{65}$ 51	47 46
q	011	12 19	24 51	12 18	24 46

Außerdem wurde an einem Kristall aus der Moßgrube eine breite Fläche der Form $\{\bar{4}01\}$(?) beobachtet. Es wurden die Winkel

	φ	ϱ	
	$\overline{92}^\circ 54'$	$64^\circ 24'$	abgelesen
und	$\overline{90}$ 00	64 38	berechnet.

Die Kristalle zeigen eine deutliche Spaltbarkeit $\parallel \{\bar{1}01\}$, an einigen wurde außerdem noch eine ziemlich ausgeprägte Spaltbarkeit parallel $\{010\}$ beobachtet.

Optik. Tafelförmige Kristalle von Långban weisen folgenden Pleochroismus auf: $b =$ schwach gelb, $c =$ schwach seegrün bis nahezu farblos. $c/n_\alpha = 51^\circ 17'$. Das Mineral ist optisch negativ. Die Brechungsindizes n_β und n_γ wurden nach der Prismenmethode bestimmt, die Werte für n_α aus den Werten für n_γ, bzw. n_β, $n_\gamma - n_\beta$ und $2E$ erhalten, $2V$ aus den Werten für $2E$ und n_β berechnet. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

λ	n_γ	n_β	n_α	$n_\gamma - n_\beta$ [1]	$2V$ bei 20°	
486 $\mu\mu$	1,7937	—	1,7633	0,00024	11°22′	Achsenebene $\perp$ 010
527	1,7869	—	—	0,00009	8 23	Achsenebene $\perp$ 010
540	1,7841	—	—	0,00009	6 50	Achsenebene $\parallel$ 010
589	—	1,7788	—	[0,00004] [2]	4 00	Achsenebene $\parallel$ 010
656	—	1,7732	1,7552	0,00010	8 00	Achsenebene $\parallel$ 010
687	—	1,7704	—	—	8 56	Achsenebene $\parallel$ 010

Der Einachsigkeitspunkt wurde graphisch zu $\lambda = 573\,\mu\mu$ ermittelt; bei höheren Temperaturen wird er sehr unbedeutend nach dem roten Teil des Spektrums hin verschoben.

Duftit, $[AsO_4]_2Cu_3 . 4\,Cu(OH)_2$.

O. Pufahl (Centralbl. f. Mineral. 1920, 289—296) schlägt diesen Namen für ein neues Blei-Kupfer-Arsenat von Tsumeb vor zu Ehren des Bergrats

1) Bestimmt mit dem von Berek (Centralbl. f. Min. 1913) konstruierten Kalkspatkompensator.

2) Unsicher, kaum meßbar.

G. Duft, Direktors der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft. Das Mineral besteht aus hellolivgrünen Kristallaggregaten und aufgewachsenen Kristallen von 1—2 mm Größe. Es besitzt das spezifische Gewicht 6,19, die Härte 3. Strich und Farbe des Pulvers sind blaß apfelgrün oder grünlichweiß. Auf dem Bruch zeigt es Glasglanz, während die Kristallflächen überwiegend matt und rauh, geriefelt und von etwas dunklerer Färbung sind. Meßbare Kristalle konnten nicht aufgefunden werden. Die Kristallformen ähneln denen des Olivenites. Das Material für die chemische Analyse wurde von den eingewachsenen Azuritnadeln durch Auslesen vollkommen befreit. Die Resultate sind unter I angeführt. Die Werte unter II geben die theoretische Zusammensetzung der Formel $Cu_3[AsO_4]_2 \cdot 4\,Cu(OH)_2$ an.

	PbO	CuO	ZnO	CaO	As_2O_5	H_2O	H_2O (hygrosk.)	SiO_2	Summe
I	50,10	19,32	0,46	0,75	26,01	2,65	0,08	0,44	99,81
II	50,37	20,92			26,00	2,71	—	—	100,00

Cl und P_2O_5 konnten nicht nachgewiesen werden.

Chlorophoenicit, $R_3[AsO_4]_2 \cdot 7\,R(OH)_2$.

Dieses neue Mineral fand R. B. Gage (W. F. Foshag und R. B. Gage, Journ. Washington Ac. Sc. **14**, 362f. [1924]) in Rissen und Sprüngen des typischen Franklinit-Zinkits von Franklin Furnace, New Jersey. Der Name soll die Eigenschaft des Minerals ausdrücken, seine bei gewöhnlichem Licht hellgraugrüne Farbe bei künstlichem Licht in ein Rot oder Purpurrot zu ändern (χλωϱος = grün, φονκος = purpurrot). Es ist vergesellschaftet mit kleinen, rosenroten Leucophoenicitkristallen, braunem Tephroit, Calcit, stellenweise auch mit hellgrünem Willemit, mit dem es große Ähnlichkeit zeigt, sich jedoch durch das Verhalten vor dem Lötrohr von ihm leicht unterscheiden läßt: Es schmilzt schwer und nur an den Ecken, färbt sich dunkel, die Kristallflächen werden rauh und porös. Im geschlossenen Röhrchen gibt es schon bei niedriger Temperatur Wasser ab unter Beibehaltung seiner Form, wird schwarz und glänzend. Es kristallisiert monoklin und bildet bis zu 8 mm lange, prismatische Kristalle, die, ähnlich den Epidotkristallen, nach der b-Achse gestreckt sind. Die Flächen sind parallel der b-Achse gestreift, die Prismenfläche abgerundet und gewöhnlich geätzt. Die Farbenänderung ist auf den Prismenflächen stärker ausgedrückt als auf den Flächen der Pinakoide. Der optische Achsenwinkel ist groß, die Dispersion $\varrho > v$ ist stark. $n_\alpha = 1{,}682$, $n_\beta = 1{,}690$, $n_\gamma = 1{,}697$. An reinem, homogenem Material wurde eine chemische Analyse ausgeführt, die folgende Resulate ergab:

	H_2O	CaO	MgO	FeO	MnO	ZnO	As_2O_5	Total
	11,60	3,36	1,34	0,48	34,46	29,72	19,24	100,20
Theoretisch	11,4	—	—	—	38,5	29,3	20,8	100,0

Das Verhältnis von Mn zu Zn ist annähernd 6 : 4.

Über das neue Mineral

Staszicit, $(Ca, Cu, Zn)_3(AsO_4)_2 \cdot 2\,(Ca, Cu, Zn)(OH)_2$,

das wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Miedziankit ist, siehe diese Auszüge, Bd. **60**, Seite 525.

Bei Larsen (U. S. Geol. Surv. Bull. 679 [1921]) finden sich für Mineralien dieser Gruppe folgende neubestimmte optische Daten:

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Libethenit, $[PO_4]^{Cu}_{Cu(OH)}$	Libethen, Ungarn	—	um 90°	1,701 1,743 1,787 alle ± 0,003	Dunkelgrün, pleochroitisch: n_α=blaß blau mit gelblichem Stich; n_γ = blaß blau mit grünlichem Stich. $\varrho > v$ stark.
	Cornwall, England	—	um 90°	1,704 1,747 1,790 alle ± 0,003	Im Dünnschliff blaß grün, nicht pleochroitisch. $\varrho > v$ stark.
Triploidit, $[PO_4]^{(Mn, Fe)}_{(Mn, Fe)OH}$	Branchville, Conn.	+	mäßig	1,725 1,726 1,730 alle ± 0,003	$n_\alpha = b$, n_γ/c = klein, n_β nahezu senkrecht zu den Spaltblättchen, $\varrho > v$. Merkliche Bisektrizen-Dispersion.
Tarbuttit, $[PO_4]^{Zn}_{Zn(OH)}$	Broken Hill, Bone Cave, Rhodesia	—	50° ± 3°	1,660 1,705 1,713 alle ± 0,003	Ein Achsenbalken zeigt $\varrho < v$, der andere $\varrho > v$.
Spodiosit, $[PO_4]_2(Ca, Mg)_3$ mit etwas CaF_2	Wermland, Schweden	+	69° ± 5°	1,663 1,674 1,699 alle ± 0,003	Vermutlich triklin. Die Auslöschung auf einer Spaltebene bildet 35° mit einer zweiten Spaltrichtung.
Dihydrit, $[PO_4]_2Cu_3 . 2\,Cu(OH)_2$	Bogolo, Portugal	— und +	um 90°	1,719 1,763 1,805 alle ± 0,003	Dunkelgrüne Krist. Pleochroismus in blau-grün mit Absorption $n_\alpha > n_\gamma$. $\varrho > v$ (für opt. —), $\varrho < v$ (für opt. +).
Dihydrit = Pseudomalachit	Ungarn		—	1,73 ± 0,01 1,807 ± 0,005	Grüne, malachitartige Krusten, sehr feinfaserig, n_γ nahezu ‖ Fasern.
Adelit, $[AsO_4]^{Ca}_{Mg(OH)}$	Jakobsberg, Schweden	+	um 90°	1,712 1,721 1,731 alle ± 0,003	Gelbe oder braune, fettige Aggregate.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Olivenit, $[AsO_4]{Cu \atop Cu(OH)}$	American Eagle Mine Tintic, Utah	+	82° ± 5°	1,772 1,810 1,863 alle ± 0,005	Im Dünnschliff blaß grün, nicht pleochroitisch. $\varrho < v$ stark.
	Cornwall, England	+ und —(?)	um 90°	1,747 1,788 1,829 ± 0,005 ± 0,005 n_β schwankt zwisch. 1,785 und 1,795	Olivgrüne prismatische Kr. $\varrho > v$ (für opt. —), $\varrho < v$ (für opt. +), n_β ‖ Längsrichtung.
Higginsit, $[AsO_4]{Ca \atop Cu(OH)}$	Bisbee, Arizona	—	um 90°	1,800 1,831 1,846 alle ± 0,005	$\varrho > v$.
Sarkinit $[AsO_4]{Mn \atop Mn(OH)}$	Harstig Mine, Pajsberg, Schweden	—	sehr groß	1,780 1,793 1,802 alle ± 0,003	n_γ/Längsrichtg. = 43° ±.
Adamin, $[AsO_4]{Zn \atop Zn(OH)}$	Laurium, Griechenl.	— und +(?)	87° ± 5°	1,708 1,734 1,758 alle ± 0,003	Nahezu farblos. $\varrho > v$ stark, n_γ ‖ Längsrichtung.
Erinit, $[AsO_4]_2Cu_3 . 2\,Cu(OH)_2$	Mammoth Mine, Tintic, Utah	—	mäßig	1,820 1,86 1,88 ± 0,005 ± 0,01 etwas variabel.	Kleine, grüne Fasern. n_γ normal zur vollkommenen Spaltbarkeit, n_β ‖ Längsrichtg. $\varrho < v$ mäßig.
Klinoklas, $[AsO_4]_2Cu_3 . 3\,Cu(OH)_2$	Mammoth Mine, Tintic, Utah	—	mittelgroß	1,73 1,870 1,91 ± 0,01 ± 0,02	n_α = blaß blaugrün, n_β = licht blaugrün, n_γ = benzolgrün.
Allaktit, $[AsO_4]_2Mn_3 . 4\,Mn(OH)_2$	Nordmark, Schweden	—	sehr klein	1,761 1,786 1,787 alle ± 0,003	Im Pulver farblos. $\varrho > v$ sehr stark.
Descloizit, $[VO_4]{(Pb, Zn) \atop Pb(OH)}$	Mammoth Mine, Arizona	—	um 90°	2,185 2,265 2,35 alle ± 0,01	Orangerote Kr. $\varrho < v$.
Cuprodescloizit, $[VO_4]{(Pb, Zn, Cu) \atop Pb(OH)}$	Arizona	—	um 73°	2,17 2,26 2,32	Fasern mit negativ. Längsricht. u. stark. Pleochr.: n_α = nahezu farbl., $n_\beta = n_\gamma$ = rötlich braun. $\varrho > v$ st.
	Oruro, Bolivien	—	47° ± 5°	für *Li* 2,21 2,31 2,33 alle ± 0,01	Dunkelgrüne Körn., (Pulv. kanariengelb), i. durchf. Licht kanariengelb, schw. pleochroit. $\varrho > v$ stark.

B. Basische, wasserhaltige Salze zweiwertiger Metalle.

Mehrere der Stufen aus den Erzlagerstätten von Tsumeb, die K. Biehl untersuchte (Beiträge zur Kenntnis der Mineralien der Erzlagerstätten von Tsumeb. Dissert. Münster 1919), bestanden in der Hauptsache aus wasserhaltigen, basischen Blei-Kupfer-Arsenaten. Ihre chemische Zusammensetzung ist ähnlich der des Minerals Bayldonit wie es die Zusammenstellung der Formeln, die Verf. aus den Resultaten chemischer Analysen abgeleitet hat, zeigt:

		Formeln	$PbO : CuO$
Typus A	Bayldonit	$R_3As_2O_8 . R(OH)_2 . H_2O$	1 : 3
	I	$R_3As_2O_8 . R(OH)_2 . H_2O$	$1\frac{1}{2}$: 3
	II	$R_3As_2O_8 . R(OH)_2 . H_2O$	2 : 3
	III u. IV	$R_3As_2O_8 . R(OH)_2 . \frac{1}{2}H_2O$	2 : 3
Typus B	V	$2 R_3As_2O_8 . 3 R(OH)_2 . H_2O$	4 : 5
	VI u. VII	$2 R_3As_2O_8 . 3 R(OH)_2 . 2 H_2O$	$2\frac{1}{2}$: 5
	VIII	$2 R_3As_2O_8 . 3 R(OH)_2$	2 : 5

Analysen-Resultate.

	As_2O_5	Sb_2O_5	PbO	CuO	FeO	CaO	P_2O_5	SiO_2	H_2O
Bayldonit (n. Dana)	30,13	—	30,88	31,76	2,65		—	—	4,58
I	30,31	—	37,76	23,09	4,52	—	—	—	5,15
II	29,09	—	42,93	16,51	5,75	—	—	0,78	4,21
III	25,60	2,09	43,52	22,68	2,38	0,81	Sp.	—	3,10
IV	25,54	1,45	43,38	24,21	0,81	1,29	—	—	3,07
V	25,44	—	49,05	21,15	0,28	—	0,45	—	3,58
VI	28,03	Sp.	37,08	24,41	4,56	—	—	—	5,10
VII	24,04	3,24	37,66	28,52	0,34	1,19	—	—	5,24
VIII	28,81	0,46	36,44	29,25	1,89	0,21	—	—	3,27

Die Mineralien I und II sind dem Bayldonit zuzurechnen. Es sind drusige, poröse, bimsteinartige Mineralaggregate von zeisiggrüner Farbe. Für I wurde die Dichte bei 16° zu 5,50 bestimmt; Härte = $1\frac{1}{2}$—2. II zeigt etwas größere Härte und die Dichte = 5,21 bei 15,5°. Für III und IV schlägt Verfasser den Namen Parabayldonit vor. Es sind dichte Massen von zeisig- bis schwärzlichgrüner Farbe, deren Oberfläche von einem gelblichgrünen, feinkristallinen Überzug bedeckt ist. Das Material für die Analysen war in der Hauptsache von Stellen genommen, die von der kristallinen Schicht dicht bedeckt waren. Dichte von III = 5,44 bei 16,3°; Härte etwa 2. Die Mineralien vom Typus B unterscheiden sich von denen der ersten Gruppe äußerlich in ihrer Farbe und ihrem Auftreten. Sie sind grasgrün, ihrem Auftreten nach zeigen sie sich stets als Umwandlungsprodukte des Mimetesits, dessen Formen sie beibehalten haben. V hat die Härte 3, das spezifische Gewicht 5,5 bei 16,8° C. VI besteht in der Hauptsache aus drusigen, porösen Mineralaggregaten, die stellenweise noch deutlich hexagonale Prismen erkennen lassen. Dichte = 5,504 bei 15,2. Härte etwa 2. VII bildet stengelige, wirr durcheinander liegende Aggregate, die eine röhrenförmige, konzentrisch-schalige Struktur zeigen. Im Innern der Röhren befindet sich

teilweise noch ein weißlich-gelber Kern, der sich als Mimetesit nachweisen ließ. Die Härte des Minerals ist gering, etwa 1½ bis 2, der Strich gelblichgrün, das spezifische Gewicht = 5,512 bei 14°. VIII erscheint als dichtes, festes Mineral, das von einem smaragdgrünen, feinkristallinen Überzug bedeckt ist. Als Analysenmaterial diente in der Hauptsache die kristalline Schicht. Die Härte des Minerals ist etwa 3, die Dichte = 5,502 bei 15,4°. Da diese Verbindung wesentlich aus *Cu* und *Pb* besteht, schlägt Verf. für sie den Namen **Cuproplumbit** vor.

Mottramit, $4(Cu, Pb)O . V_2O_5 + 2H_2O$.

O. Pufahl (Centralbl. f. Min. 1920, S. 291—294) veröffentlicht zwei Analysen des Mottramites von Tsumeb: Analyse I. Bis 40 mm dicke Knollen ohne erkennbare Einschlüsse, die von der sie bedeckenden, starken Calcitschicht mittels verdünnter Salzsäure befreit wurden. Analyse II. Kleintraubige Stufe ohne Gangart und frei von Einschlüssen; der tonige Überzug konnte mechanisch vollständig entfernt werden. III. Mittelwert von I und II, nach Abzug des hygroskopischen Wassers und der Kieselsäure. IV. Theoretischer Wert nach der Formel $4(Cu, Pb)O . V_2O_5 + 2H_2O$ unter Annahme äquivalenter Mengen *Cu* und *Pb*.

	I	II	III	IV
PbO	54,70	53,33	54,31	54,19
CuO	18,75	19,50	19,24	19,33
ZnO	0,19	0,16	0,18	—
MnO	Sp.	Sp.	—	—
V_2O_5	21,05	19,20	20,23	22,11
As_2O_5	1,25	3,04	2,16	—
H_2O	3,86	3,84	3,88	4,37
H_2O (hygr.)	0,07	0,08	—	—
SiO_2	0,28	0,70	—	—
Summe	100,15	99,85	100,00	100,00
Spez. Gew.	5,93	5,90		

In keinem Falle konnte, trotz zahlreicher Prüfung, *Cl* oder P_2O_5 nachgewiesen werden. Der reine Mottramit ist dicht bis sehr feinkörnig und zeigt muscheligen Bruch von schwärzlich olivgrüner Farbe; der Strich ist hellgelb, ebenso auch das feine Pulver. Die Härte ist 3.

Spencerit[1]), $[PO_4]_2Zn_3 . Zn(OH)_2 . 3H_2O$.

T. L. Walker berichtete in einer Sitzung der Londoner Mineralogischen Gesellschaft im Juni 1916 (Amer. Min. 1, 48 [1916]) über dieses neue Zinkphosphat, das er in Höhlungen von Stalaktiten, die aus Hemimorphit bestehen, in der Hudson-Bay-Zinkmine bei Salmo, Britisch-Columbien, entdeckt hatte. Späterhin erschienen über dieses Mineral ausführlichere Arbeiten von T. L. Walker (Min. Mg. 18, 76—81 [1916]), A. H. Phillips (Amer. Journ. Sci. **42**, 275—278 [1916]), T. L. Walker (Journ. Washington Acad. Sci. 7 [14] 456

1) Den Namen Spencerit hat schon früher C. Hlawatsch (Tsch. Min.-petr. Mitt. 22, 498 [1903]) für ein Kunstprodukt, der rhombischen Modifikation des Eisenkarbids Fe_3C vorgeschlagen.

bis 458 [1917] und Univ. of Toronto Studies, Geol. ser. 1918, No. 10) und T. L. Walker und A. L. Parsons (Univers. of Toronto Studies, Geol. Ser. 1921, No. 12, S. 58—60). Spencerit tritt in der Zinkmine bei Salmo ziemlich reichlich in weißen, glas- bis perlmutterglänzenden Massen auf, auch in kleinen Kristallen; sie sind monoklin mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}0125:1:1{,}0643$; $\beta = 63^\circ 13'$. Durch Messungen wurden folgende Formen festgestellt: {120}, {230}, {110}, {520}, {010}, {100}, {001}, {$\bar{1}$04}, {$\bar{1}$02}, {$\bar{3}$04}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}$01}, {023}, {021}, {121}, {346}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{1}$21}, {$\bar{2}$21}, {$\bar{2}$41}.

Winkeltabelle.

	φ Gemessen	φ Berechnet	ϱ Gemessen	ϱ Berechnet
120	29° 34′	29° 32′	90° 00′	90° 00′
230	35 50	37 04	90 00	90 00
110	48 32	48 34	90 00	90 00
520	71 07	70 34	90 00	90 00
010	0 0	0 0	90 00	90 00
100	90 00	90 00	90 00	90 00
001	89 56	90 00	26 52	26 47
$\bar{1}$04	90 00	90 00	11 20	11 30
$\bar{1}$02	90 00	90 00	5 17	5 36
$\bar{3}$04	89 57	90 00	21 07	21 47
$\bar{1}$01	89 53	90 00	34 55	35 02
$\bar{2}$01	89 14	90 00	61 30	62 20
023	35 40	35 26	40 57	41 03
021	13 30	13 21	65 32	65 25
121	38 36	38 48	69 53	69 53
346	56 58	57 22	53 05	52 46
$\bar{1}$11	32 55	33 23	51 49	51 53
$\bar{1}$21	18 06	18 14	65 48	65 57
$\bar{2}$21	41 52	41 52	70 41	70 43
$\bar{2}$41	24 23	24 08	77 53	77 54

Die Kristalle sind alle nach (100) verzwillingt. Sie zeigen drei Spaltrichtungen: Eine vollkommene nach {100}, eine weniger vollkommene nach {010} und eine schlechte nach {001}. In Farbe, Glanz und Habitus ähneln sie Hemimorphitkristallen. Die Härte ist nach Walker = 3, nach Phillips = $2\frac{3}{4}$. Für die Dichte werden angegeben: 3,145, 3,142 (W), 3,123 (Ph). Es liegen vier Analysen vor: I und II sind von Walker ausgeführt worden, III von E. W. Widdowson in Walker, IV von Philipps; V zeigt die theoretische Zusammensetzung der oben angegebenen Formel:

	I	II	III	IV	V
ZnO	60,18	60,18	60,05	60,39	60,32
P_2O_5	26,14	26,23	26,74	26,13	26,32
H_2O bei 160°	9,79	9,83	13,70	13,44	10,02
H_2O oberh. 200°	3,53	3,47			3,34
MnO	—	—	0,41	—	—
SiO_2	—	—	0,40	—	—
	99,64	99,71	101,30	99,96	100,00

Von Walker und Parsons wurde zur Bestimmung der Wasserabgabe grob gepulvertes Material erhitzt. $\frac{3}{4}$ des Wassers entweicht zwischen zirka 100° und 135°; es entsteht ein Zwischenprodukt von der Zusammensetzung des Tarbuttites, $Zn_3(PO_4)_2 . Zn(OH)_2$, das sich jedoch optisch von Tarbuttit unterscheidet; es kristallisiert entweder rhombisch oder monoklin. Das vierte Wassermolekül entweicht erst bei Rotglut, etwa bei 500°. Die optischen Eigenschaften der vier Substanzen werden wie folgt angegeben:

	n_α	n_β	n_γ	$2V$	opt. Char.	Zusammensetzung
I Spencerit	1,586	1,602	1,606	48°	—	$[PO_4]_2Zn_3 . Zn(OH)_2 . 3H_2O$
II Zwischenprodukt	1,608	1,624	1,629	groß	—	$Zn_3(PO_4)_2 . Zn(OH)_2$
Tarbuttit	1,660	1,705	1,713	50°	—	$Zn_3[PO_4]_2 . Zn(OH)_2$
III Wasserfreies Produkt	$<$1,636	1,656	1,660	25—35°	—	$Zn_3[PO_4]_2 . ZnO$

Bei I, II, III steht die spitze Bisektrix fast senkrecht zur besten Spaltfläche {100}. Bei I und III ist die optische Achsenebene senkrecht, bei II parallel zur Symmetrieebene gelegen.

Intim vergesellschaftet mit Spencerit findet sich in der Hudsonbay-Mine ein nach A. H. Phillips (Am. J. sc. **42**, 275—278 [1916]) neues Zinkphosphatmineral, dem er den Namen **Hibbenit** gibt und auf Grund einer chemischen Analyse die Formel $2(Zn_3[PO_4]_2) . Zn(OH)_2 . 6H_2O$ zuschreibt.

Es bildet blaßgelbe, durchscheinende, nach {100} tafelige Kristalle von rhombischer Symmetrie. Außer a{100} wurden beobachtet: b{010}, s{120}, p{111}, d{101}. Winkelmessungen ergaben: $(120):(1\bar{2}0) = 80°37'$; $(101):(\bar{1}01) = 79°24'$; $(100):(101) = 50°28'$; $(111):(1\bar{1}1) = 77°18'$. $a:b:c = 0,589:1:0,488$. Spaltbar nach allen drei Pinakoiden mit Güte: $b > a > (001)$. Die Härte des Minerals ist etwa 3,75, seine Dichte = 3,213.

Die Analysenresultate lauten:

	1	2	Theoretisch
ZnO	57,51	57,60	57,625
P_2O	28,77	28,88	28,721
H_2O	13,74	13,68	13,653
	100,02	100,16	99,999

Infolge zahlreicher mikroskopischer Einschlüsse ist die Wasserbestimmung nicht ganz sicher; es wurde auch gefunden für H_2O 13,90 und 14,8. In verdünnten Säuren ist das Mineral leicht löslich; beim Erhitzen wird es gelb und schmilzt leicht. Die optische Achsenebene liegt parallel der Basis, auf allen drei Pinakoiden gerade Auslöschung; die spitze Bisektrix ist b, der optische Charakter negativ, die Doppelbrechung sehr schwach.

Chalcophyllit.

Ein Vorkommen aus der Tenientemine, östlich Rancagua, Provinz O'Higgins, Chile, beschreibt E. V. Shannon (Am. Journ. sci. 7, 31—36 [1924]). Vergesellschaftet mit Tennantit ist das Mineral ziemlich verbreitet in einer Scherzone, 150 m unterhalb der Oberfläche. Dicht miteinander verwachsene, äußerst dünne Täfelchen umhüllen als smaragdgrüne Krusten unregelmäßige Fragmente einer Gangart, die im wesentlichen aus eisenhaltigem Quarz besteht. Das Mineral besitzt diamantartigen Glanz; an der Luft verliert es leicht einen

Teil seines Wassers, nimmt eine bläuliche oder spangrüne Farbe an, wird weniger durchsichtig und perlmutterglänzend, es ähnelt dann den Chalcophyllit- oder Tirolitexemplaren, wie man sie in Sammlungen vorfindet. Frische Stücke haben die Härte des Gipses (2) und eine vollkommene basale Spaltbarkeit. Beim Erhitzen dekrepitiert es unter Aufblätterung und Schwarzfärbung; bei Rotglut schmilzt es zu einer dunkelbraunen Masse, wobei sich ein weißer Rauch bildet; die geschmolzene Masse ist in Säuren sehr schwer löslich. In geschlossenem Röhrchen gibt das Mineral viel Wasser ab und ein feines, weißes Sublimat. Die meisten Kristalle zeigen trigonale rhomboedrische Symmetrie, ein einziger wies auf Hemimorphie hin. Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer ergaben nur ungenügende Resultate. Das Mineral ist optisch einachsig negativ, Basisschnitte geben vorzügliche Interferenzfiguren. Es ist mäßig pleochroitisch in blaßgrün bis fast farblos || zur c-Achse und dunkler blaugrün senkrecht dazu. Die Brechungsindizes variieren mit dem Wassergehalt. Es wurde bestimmt:

	I	II	III	IV
$\omega =$	1,618	1,620	1,680	1,680
$\varepsilon =$	1,552	1,560	1,620	1,618
$\omega - \varepsilon =$	,066	,060	,060	,062

für (I) frisches Material, (II) der Luft ausgesetztes Material, (III) gepulvertes Material, das eine Nacht in einem Exsikkator über Calciumchlorid gelegen hatte und (IV) bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknetes Material. Eine Abhängigkeit der übrigen optischen Eigenschaften vom Wassergehalt wurde nicht beobachtet. An frischem, (mit Ausnahme von kleinen Quarzeinschlüssen) homogenem Material wurde eine chemische Analyse ausgeführt, die folgende Resultate ergab:

	I	Verhältnis	II
Unlöslich (SiO_2)	1,33	—	—
CuO	46,54	$1{,}01 \times 4$	48,24
Al_2O_3	3,49	$1{,}17 \times \frac{1}{5}$	3,24
As_2O_5	13,23		13,94
P_2O_5	,67	$1{,}00 \times 1$ (für As_2O_5, P_2O_5, SO_3)	—
SO_3	6,67		7,27
$H_2O + 110°$ C	14,04	$1{,}09 \times 5$	27,31 (für $H_2O + 110°$ C und $H_2O - 110°$ C)
$H_2O - 110°$ C	14,40	$1{,}10 \times 5$	
	100,37		100,00

Die sehr komplizierte Formel, die sich aus der Analyse ableiten läßt, lautet: $4\,CuO . \frac{1}{5} Al_2O_3 . \frac{2}{5} As_2O_5 . \frac{3}{5} SO_3 . 5\,H_2O . 5\,H_2O$; unter II ist die theoretische Zusammensetzung für diese Formel angegeben.

Ceruleofibrit

benannte E. F. Holden (Amer. Min. 7, 80—83 [1922]) ein angeblich neues basisches Kupfer-Chlorarsenat von Bisbee, Arizona. Eine nähere Untersuchung (ebenda 9, 55—56 [1924]) ergab jedoch die Identität des Minerals von Bisbee mit dem basischen Cu-Chlor-Sulfat Connellit. Somit ist der Name Ceruleofibrit zu streichen.

Tsumebit (Preslit), $[PO_4]_2(Pb, Cu)_3 . 2[(Pb, Cu)(OH)_2] . 6 H_2O$,

nannte K. Busz (Festschr. mediz.-nat. Ges. zur 84. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Münster, 1912) ein neues Blei-Kupfer-Phosphat von Otavi, Deutsch Süd-West-Afrika. Es ist monoklin, mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,9974:1:0,8215$; $\beta = 81° 44'$. Das gleiche Mineral beschrieb V. Rosický (diese Zeitschr. 51, 521—526 [1913]) unter dem Namen Preslit. Nach Rosický ist es rhombisch.

Yukonit, $(Ca_3, Fe_2^{III})As_2O_8 . Fe^{III}(OH)_6 . 5 H_2O$.

Dieses neue Arsenat ist von J. B. Tyrrel und R. P. D. Graham beschrieben worden (Trans. R. Soc. of Canada 1913, VII). In Begleitung von Bleiglanz, andern Sulfiden und grünlichen Fasern von Symplesit kommt es in einem Quarzgang an der Westseite von Windy Arm am Tagish Lake, Yukon Territorium, Canada, vor. Es bildet fast schwarze (mit einem Stich ins Braune), amorphe, unregelmäßige, konkretionsartige Massen in einem blaßgelblichbraunen, ockerähnlichen Material. Der Strich ist bräunlichgelb; die Härte = 2 bis 3; es ist sehr spröde mit ebenem bis muscheligem Bruch. Beim Eintauchen in Wasser zerspringt das Mineral ähnlich dem Aquakrepit unter Gasentwicklung (in der Hauptsache CO_2 mit wenig N). Dadurch steigt die Dichte von 2,65 beim Eintauchen bis 2,86 nach 30 Stunden. Verf. vermuten, daß das Gas nicht gebunden, sondern nur eingeschlossen im Mineral enthalten ist. Die Zusammensetzung ist aus den Resultaten von zwei Analysen abgeleitet worden. Sie lauten:

	I	II	Berechnet $Ca_3 : Fe_2^{III} = 2:3$
CaO	10,00	10,14	9,74
Fe_2O_3	35,72	36,81	37,10
As_2O_5	34,06	33,83	33,33
H_2O	20,28	20,28	19,83
	100,06	101,06	100,00

Das Mineral schmilzt leicht unter Aufblähen und Entwicklung von Arsenoxyddämpfen zu einem schwarzen Metallkorn. Im geschlossenen Rohr zerspringen die Fragmente unter Wasserabgabe; bei höheren Temperaturen setzt sich an den Wänden Arsenoxyd ab.

Eine dem Yukonit sehr ähnliche, braune, amorphe Substanz findet sich nach R. P. D. Graham (ebenda, Note on the occurrence of Scorodite etc.) in der Nipissingmine in Cobalt, Ontario. Härte = 3 bis 4. Dichte = 2,83. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $R_3^{II}(AsO_4)_2 . 7 H_2O$
FeO	21,55	21,55
NiO	8,87	8,94
CoO	4,57	4,49
As_2O_5	41,09	41,31
H_2O (Differenz)	23,92	23,71

Zusammen mit dieser Substanz kommen kleine, gelbe Skoroditkriställchen vor. (Siehe bei Phosphaten usw. dreiwertiger Elemente.)

Ein dem **Veszelyit** (A. Schrauf, Anz. Ak. Wien 1874, S. 135; diese Zeitschrift 4, 31—33 [1880]) nahestehendes Mineral entdeckte F. P. Mennell

(Min. Mg. 19, 69—72 [1920]) in der Rhodesian Broken Hill Mine, Nord Rhodesia. Kleine, ultramarinblaue, durchsichtige Kriställchen von monokliner Symmetrie zeigen die Formen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $e\{011\}$; außerdem wurde an einem Kristall noch eine kleine Pyramidenfläche beobachtet. Sie sind tafelig nach $\{100\}$ und gewöhnlich zu Aggregaten vereinigt. Messungen ergaben die approximativen Werte: $ee' = 85°$, $mm' = 70°$, Kante ee' zu Kante mm' (d. h. Winkel β) $= 76°$. Der Strich des Minerals ist fast weiß; es ist glasglänzend, nicht pleochroitisch. Mäßige Lichtbrechung bei starker Doppelbrechung. Die Dispersion $\varrho < v$. Härte $= 3\frac{1}{2}$ bis 4. U. d. M. wurde polysynthetische Zwillingsbildung wahrgenommen. Auf Grund einer Prüfung vor dem Lötrohr und einiger chemischer Reaktionen konnte festgestellt werden, daß der Zusammensetzung nach ein basisches Zink-Kupfer-Phosphat mit einem Wassergehalt von 17,62 % vorliegt, es scheint nur wenig oder überhaupt kein As vorhanden zu sein. Die Veszelyitkristalle vom Originalfundorte (Moravicza, Ungarn), in denen Schrauf 10,41 % As_2O_5 gefunden hatte ($P : As = 3 : 2$), unterscheiden sich von den Rhodesia-Kristallen durch ihre grünlichblaue Farbe und die Abwesenheit der Flächen $a\{100\}$. L. J. Spencer, der von Mennell eine kleine Probe des Rhodesia-Materials erhalten hatte, gibt folgende Beschreibung der Kristalle: Approximative Winkelwerte $am = 34\frac{1}{2}$, $ee' = 85°35'$, $ae = 80$; daraus berechnet sich $a : b : c$ zu $0,71 : 1 : 0,95$, $\beta = 76\frac{1}{3}°$ Die Flächen a und m sind parallel der Prismenkante, die e-Flächen parallel der Kante ae gestreift. Die optische Achsenebene ist die Symmetrieebene. Die spitze positive Bisektrix bildet mit der c-Achse einen Winkel von annähernd 33° im spitzen Winkel β. Der optische Achsenwinkel $2H$ in Olivenöl ist ungefähr $= 43°$. n um 1,63. Die Dichte $> 3,33$.

Ein ähnliches Mineral beschreiben Y. Wakabayashi und K. Komada (Journ. Geol. Soc. Tokyo 28, 191—211 [1921] unter dem Namen

Arakawait, $4\,CuO.2\,ZnO.P_2O_5.6\frac{1}{2}H_2O$.

Es findet sich in der Oxydationszone eines Kupferganges der Hisaichi Mine, Prov. Ugo, einer Nebenmine der Arakawa Mine. Das Mineral ist schon seit zirka 20 Jahren bekannt, wurde jedoch bisher für Libethenit gehalten. Die chemische Zusammensetzung ist aus den Resultaten von 3 Analysen abgeleitet. Im Mittel lauten die Werte:

CuO	ZnO	P_2O_5	H_2O	Total
40,44	23,64	19,01	16,22	99,31

An den schön ausgebildeten Kristallen wurden bei monoklin holoedrischer Symmetrie folgende Formen festgestellt: $e\{011\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $i\{\bar{1}11\}$, $l\{\bar{1}21\}$, $o\{\bar{3}11\}$, $p\{\bar{5}26\}$, $n\{\bar{5}24\}$. a und e herrschen vor. Das Achsenverhältnis $a:b:c = 0,74972 : 1 : 1,02447$; $\beta = 70\frac{1}{2}°$. Der Winkel $ee' = 88°$, $mm''' = 70\frac{1}{2}°$, $em = 54°$. Spaltbarkeit parallel (011). Härte $= 3\frac{1}{2}$. Dichte $= 3,09$. Das tiefblaugrüne Mineral ist halbdurchsichtig bis durchsichtig, nicht pleochroitisch. Die opt. Achsenebene ist die Symmetrieebene. Die spitze Bisektrix n_γ schließt mit der c-Achse einen Winkel von $35\frac{2}{3}°$ ein im spitzen $\measuredangle\,\beta$. $2V = 38\frac{1}{2}°$. $n_\alpha = 1,618$; $n_\beta = 1,622$; $n_\gamma = 1,658$.

R. Ōhashi (Journ. Geol. Tōkyō 31, 166—170 [1924]) ist der Meinung, daß Arakawait identisch ist mit dem oben beschriebenen, Veszelyit ähnlichen Mineral von Rhodesia.

Bei E. S. Larsen finden sich folgende Angaben für Mineralien dieser Gruppe:

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Ludlamit, $2[PO_4]_2Fe_3.Fe(OH)_2.8H_2O$	Cornwall, England	+	groß	1,653 1,675 1,697 alle ± 0,003	
Spencerit, $[PO_4]_2Zn_3.Zn(OH)_2.3H_2O$	Salmo, B. C.	—	49° ± 2°	1,586 1,600 1,602 alle ± 0,003	Farblose, perlmutterglänzende Blättchen nach {100}. $n_\gamma = b$, n_α nahezu $= a$. Sehr vollk. Spaltbarkeit {100}, vollkommene {010}, weniger vollk. {111}.
Tagilit, $[PO_4]_2Cu_3.Cu(OH)_2.2H_2O$	Nizhni Tagilsk, Rußland	—	klein	1,69 1,84 1,85 alle ± 0,01	Sehr feine Fasern mit negativer Längsrichtung.
Tagilit (?)	Moravico, Banat	—	nahe 0°	1,685 1,82 1,82 alle ± 0,005	Etikettiert »Veszelyit«. Grünlichblaue Fasern, n_α ‖ Längsrichtung.
Isoklasit, $[PO_4]_2Ca_3.Ca(OH)_2.4H_2O$	Joachimstal	+		1,565 1,568 1,580 alle ± 0,003	Weiße, filzartige Fasern. $n_\alpha = b$, n_γ/c klein.
Leucochalcit, $[AsO_4]_2Cu_3.Cu(OH)_2.2H_2O$	Sommertal, Spessart	+	groß	1,79 ± ,01 1,807 ± ,003 1,84 ± ,01	Weiße, seidenartige Fasern. $\varrho < v$ stark, $n_\beta = c$.
Euchroit, $[AsO_4]_2Cu_3.Cu(OH)_2.6H_2O$	Libethen, Ungarn	+	29° ± 1°	1,695 1,698 1,733 alle ± 0,003	Smaragdgrüne Kr. $\varrho > v$ (mäßig). Nicht pleochroitisch bis schwach pleochr.
Euchroit ?	Utah	+	62° ± 5°	1,723 1,738 1,781 alle ± 0,003	$\varrho < v$ stark. Pleochroism.: n_α = blaß gelblichgrün, $n_\beta = n_\gamma$ = bläulichgrün.
Bayldonit, $[AsO_4]_2(Pb, Cu)_3.(Pb, Cu)(OH)_2.H_2O$	St. Day, Cornwall, England	+	groß	1,95 1,99 ± 0,01	Feine, grasgrüne Fasern. $n_\alpha = b$, n_γ/Längsr. = 45° ± Mnkl. ?

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Conichalcit, $[AsO_4]_2(Cu, Ca)_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	unbekannt	+	sehr klein	1,765 1,77 1,790 alle ± 0,005 schwankend	Smaragdgr., weintraubenart. Überzug und grüne, leicht pleochroit., faserige Krusten. n_γ ‖ Längsrichtung.
	American EagleMine, Tintic, Utah	+		$\omega = 1,778$, $\varepsilon = 1,801$ } ± 0,003 schwankend	Smaragdgr., nierenförmiger Überzug. Im Dünnschliff faserig, blaßgrün, leicht pleochr. Nahezu einachsig. n_γ ‖ Fasern. GeradeAuslöschung. (Analys. von Hillebrand.)
Cornwallit, $[AsO_4]_2Cu_3 \cdot 2\,Cu(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$	Cornwall, England	+	klein	annähernd 1,81 1,815 1,85	Feine, grüne, zu Kugeln vereinigte Fasern.
Tyrolit, $[AsO_4]_2 \cdot Cu_3 \cdot 2\,Cu(OH)_2 \cdot 7\,H_2O$	Mammoth Mine, Tintic, Utah	—	36° ± 3°	1,694 1,726 1,730 alle ± 003	Leistenförmige Kr., mit n_α senkrecht zur Breitseite u. n_β ‖ zur Längsricht. n_α = n_γ = blaß grasgrün, n_β = blaß gelbgrün.
Tsumebit, $[PO_4]_2Pb_3 \cdot 2\,(Pb, Cu)(OH)_2 \cdot n\,H_2O$	Tsumeb, Otavi, D. S.W.Afrika	+	um 90°	1,885 1,920 1,956 alle ± 0,005	$\varrho < v$ stark, schwach pleochroitisch mit Absorption $n_\gamma > n_\alpha$.
Hämafibrit, $[AsO_4]_2Mn_3 \cdot 3\,Mn(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$	Nordmark, Schweden	+	mäßig	1,87 1,88 1,93 alle ± 0,01	Im Schliff rotbraun, nicht pleochroitisch.
Veszelyit, $[(P, As)O_4]_2(Zn, Cu)_3 \cdot 4\,(Zn, Cu)(OH)_2 \cdot 5\,H_2O$	Dognacska (Böhmen)	+	71° ± 5°	1,640 1,658 1,695 alle ± 0,003	Grünlichblaue Kr., grob oktaedrisch im Habitus. Im Schliff grünlichblau, nicht merklich pleochroit. $\varrho < v$ sehr stark.
Lindackerit, $2\,(AsO_4)_2Cu_3 \cdot 2\,Ni(OH)_2 \cdot [SO_4]Ni \cdot 5\,H_2O$	Joachimstal, Böhmen	+	73° ± 5°	1,629 1,662 1,727 alle ± 0,003	Blaß apfelgr. Fasern. Wahrsch. monoklin mit vollkommener Spaltbarkeit {010}. $n_\beta = b$, n_α/Längsrichtung = 26°.

Über die neuen wasserhaltigen Phosphate: **Lehnerit,** $[PO_4]_4\ddot{Me}_7(OH_2).5H_2O$ und **Wentzelit,** $[PO_4]_2.\ddot{Me}_3.5H_2O$ siehe in dieser Zeitschr. (**61**, 318—336) die Arbeit von F. Müllbauer: Die Phosphatpegmatite von Hagendorf i. Bayern.

C. Wasserhaltige U-Phosphate und -Arsenate und Vanadylsalze.

Kupferuranit (Torbernit), $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.xH_2O$.

Auf Grund einiger älterer Analysen wird die Zusammensetzung dieses Minerals gewöhnlich durch die Formel $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.8H_2O$ ausgedrückt. Y. Buchholz (Centralbl. f. Min. 362—365 [1903]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß der Wassergehalt des Kupferuranits von Redruth in Cornwall erheblich höher ist, als der obigen Formel entspricht. Statt 8 fand er 12 Moleküle Wasser, von denen 4 allerdings schon beim Trocknen im Exsikkator weggingen, ein weiteres beim Trocknen bis 95°; sodann 4 Mol. beim Erhitzen bis auf 156°, weitere 2 bei etwa 220° und endlich das letzte Molekül in der Glühhitze. Wasserbestimmungen, die F. Henrich (Journ. prakt. Chemie **96**, 73—85 [1917]) an Kupferuranit vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge anstellte, ergaben für dieses Vorkommen 11,5 H_2O. Die Resultate seiner chemischen Vollanalyse sind unter I angegeben; unter II stehen die von ihm nach Abzug von SiO_2 berechneten Werte, unter III die theoretische Zusammensetzung der Formel $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.11,5H_2O$.

	I	II	III
CuO	7,73	7,78	7,95
UO_3	57,03	57,37	57,18
P_2O_5	14,50	14,58	14,19
SiO_2	0,59	—	—
H_2O	20,30	20,30	20,72
	100,15%	100,03%	

Auch das Verhältnis von Radium zu Uran wurde für dieses Vorkommen bestimmt (F. Henrich, Ber. Deutsch. chem. Ges. **55**, 1212—1215 [1922]) und bei einer Probe zu $3,3 \times 10^{-7}$, bei einer anderen zu $3,2 \times 10^{-7}$ gefunden, folglich entspricht im Torbernit vom Fuchsbau das Verhältnis Ra/U dem Gleichgewicht ($3,3 \times 10^{-7}$), bzw. nahezu dem Gleichgewicht der beiden genetisch miteinander verknüpften Elemente.

Von A. Pereira-Forjaz (C. r. ac. sc., Paris, **164**, 102—103 [1917]) wurden in Torbernit (Chalkolith) von der Mine Sabugal in Portugal folgende Elemente spektroskopisch nachgewiesen: P, O, U, Cu, Ca, V, Al, Fe, Ra, Ba, Pb, Mn, Mg, Tl, As, Sn, Bi; in einem Vorkommen von der Mine Nellas in Portugal außer den genannten Elementen auch noch Zn.

A. F. Hallimonds (Min. Mg. **17**, 326—339 [1916] und ebenda **19**, 43—47 [1920]) Deshydratationsversuche ergaben, daß die Umwandlung von Torbernit in das erste Deshydratationsprodukt, Metatorbernit I (= Metakupferuranit nach Rinne, Centralbl. f. Min. 618—626 [1901]), von der Temperatur und dem Dampfdruck abhängig ist; im Kontakt mit Wasser ist bei normalem Druck die Umwandlungstemperatur = 75°. Von Hallimond wurden 3 Torbernitstufen in kristallographischer Hinsicht untersucht. Folgendes sind die Resultate seiner Messungen:

Stufe	Fundort	Winkel	Gemessen (Mittel)	Berechnet
Nr. 1 (5 Kristalle)	?	$c(001):u(h0l)$	70° 33′	Vizinalfläche
		$:w(h0l)$	71 50	Vizinalfläche
		$:l\ (112)$	64 33	64° 34′
Nr. 2 (3 Kristalle)	Redruth	$c(001):o\ (103)$	44° 31′	44° 45′
		$:q\ (h0l)$	43 33	Vizinalfläche
		$:l\ (112)$	64 35	64° 34′
		$:m(110)$	89 59	90 00
Nr. 3 (3 Kristalle)	?	$c(001):o\ (103)$	44 47	44 45
		$:e\ (101)$	71 18	71 25

Der Berechnung wurde der Winkel $cl = 64° 34'$ zugrunde gelegt; das entsprechende Achsenverhältnis ist $a:c = 1:2{,}974$. T. L. Walker (Amer. J. Sc. **6**, 41 [1898]) hat die Zugehörigkeit des Torbernits zum tetragonalen System in Zweifel gezogen und ihm monokline, pseudohexagonale Symmetrie zugeschrieben. Die Ergebnisse der kristallographischen Messungen von Hallimond sprechen dafür, daß Torbernit eine 4-zählige Symmetrieachse besitzt. Zum gleichen Resultat kommt auch F. Rinne (loc. cit.), der auf Kristallflächen vom Redruther Vorkommen Ätzfiguren erhalten und die optischen Eigenschaften dieses Minerals untersucht hat.

Dagegen hat B. Stočes (Rozpravy České Ak. **27**, Nr. 27 [1918]) bei allen von ihm untersuchten böhmischen Torbernitvorkommen optische Zweiachsigkeit beobachtet. Der Achsenwinkel schwankt zwischen nahezu Null und 30°. Der mittlere Brechungsindex wurde von ihm bestimmt zu: 1,610 (Schönficht), 1,621 (Německá Lhota, neuer Fundort), 1,622 (Slavkov = Schlaggenwald), 1,628 (Jáchymov = Joachimsthal).

Metatorbernit (= Metakupferuranit), $Cu(UO_2)_2.(PO_4)_2.8\,H_2O$.

Dieses Mineral, das künstlich durch Entwässerung des Torbernits leicht erhalten werden kann (siehe Torbernit), ist auch als natürliches Vorkommen beobachtet worden. N. L. Bowen (Amer. J. Sci. 48, 195—198 [1919]) nennt 2 Fundorte: Spanien und Cornwall, letzterer von A. F. Hallimond (Min. Mg. **19**, 43—47 [1920]) näher als Gunnislake in Cornwall bezeichnet.

Bei Hallimond findet sich folgende Zusammenstellung einiger physikalischer Daten von Torbernit und Metatorbernit:

		Dichte	Brechungsindizes ω	Brechungsindizes ε	$c:a$
Torbernit		3,22	1,592	1,582	2,97
Metatorbernit	künstl.	3,67	—	—	—
	natürl.	3,68	1,623	1,625	2,28

Die Brechungsindizes gelten für Na-Licht, sie sind den Angaben von Bowen entnommen. Metatorbernit unterscheidet sich somit vom Torbernit durch seine schwache Doppelbrechung, außerdem auch durch den optischen Charakter, der in weißem Lichte positiv ist. Eine genauere Untersuchung in Immersionsflüssigkeiten ergab Isotropie für 515 $\mu\mu$, schwache positive Doppelbrechung für das rote, schwache negative für das blaue Spektrum; die Interferenzfarben sind auffallend anormal. Die Dispersion des ordentlichen Strahles ist größer als die des außerordentlichen. Beide Mineralarten, Torbernit und Metatorbernit, sind pleochroitisch: blaßblau für Schwingungen senkrecht zur Basis, grün für Schwingungen in der Basisebene. Das Cornwaller Mineral tritt

nach Hallimond in Rosetten und garbenförmigen Aggregaten auf. Rohe Messungen ergaben den Winkel $c:d = 48^\circ 48'$ im Mittel von 6 Messungen; daraus berechnet sich $c:a = 2{,}28$. Die Kristalle sind nicht trübe, auch zeigen sie keine Sprünge; daraus schließt Verf., daß dieses Vorkommen sich in der gegenwärtigen Form aus Lösungen ausgeschieden hat und nicht durch Entwässerung aus Torbernit entstanden ist.

Unter den Mineralien, die Fr. L. Heß (U. S. Geol. Surv. Bull. **750**, D. 70 [1924]) von Temple Mountain, Utah, gesammelt hatte, befand sich ein hellgrünes Mineral in Form von dünnen Krusten in Spalten des ausgeblichenen Sandsteins. Unter einer Lupe konnten rechtwinklige Blättchen unterschieden werden. Eine von W. T. Schaller ausgeführte chemische Analyse ergab:

UO_3	CuO	CaO	P_2O_5	As_2O_5	H_2O	Se	Unlösl. (SiO_2?)	Summe
35,86	5,96	0,05	11,16[1])	0,13	11,08	Sp.	35,76	100,00

Die Resultate führen approximativ zu der Metatorbernitformel $CuO . 2\,UO_3 . P_2O_5 . 8\,H_2O$; der UO_3-Gehalt ist zwar etwas zu klein (Analysenfehler?).

Mineralien, deren chemische Zusammensetzung der des Metatorbernites entspricht, untersuchte W. Steinkuhler (Bull. soc. chim. de Belg. **32**, 253—255 und 270—272 [1923]). Es lag ihm Material von Tincroft, Cornwall, und von Katango vor. In Cornwall tritt das Mineral in dünnen quadratischen Blättchen von smaragdgrüner Farbe auf, die in Quarz eingesprengt sind; sie besitzen Glas-, stellenweise Perlmutterglanz. Härte = 2. Dichte = 3,68 bei 17° C. Die Resultate der chemischen Analyse sind unter I angegeben. Es leitet sich aus ihnen die Formel $CuO . 2\,UO_3 . P_2O_5 . 8H_2O$ ab. Weder Spuren von Th noch von UO_2 konnten nachgewiesen werden. Der Brechungsindex wurde nach der Beckeschen Methode auf Flächen senkrecht zur optischen Achse bestimmt; er liegt zwischen 1,594 und 1,600, entspricht demnach dem Brechungsindex des Torbernites. Unter II und III sind die Resultate von Analysen angeführt, die Steinkuhler an Material von Katanga ausgeführt hatte. Dieses Vorkommen stellt eine apfelgrüne bis smaragdgrüne, kompakte Masse dar, die aus mikroskopischen Kriställchen besteht. Die Dichte wurde bei 17° C für II zu 3,84, für III zu 3,95 bestimmt. Sie ist folglich höher, als sie für Torbernit und Metatorbernit angegeben wird. Der Brechungsindex = 1,600 bis 1,618 liegt zwischen dem des Torbernites und des Metatorbernites. Beachtenswert ist der hohe Bleigehalt; er ist wohl die Ursache der Anomalien, die dieses Vorkommen zeigt. Th und UO_2 sind nicht vorhanden.

	I	II	III
H_2O	14,62	11,31	13,74
Unlöslich	0,15	0,18	0,53
P_2O_5	14,40	14,42	—
PbO	0,11	2,95	3,88
UO_3	60,54	60,35	—
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,61	0,88	—
CuO	8,58	7,15	6,85
Te	—	0,63	0,76
MoO_3	—	Sp.	Sp.
	99,01	100,87	

1) Aus der Differenz berechnet.

Kalkuranglimmer (Autunite), $(PO_4)_2[UO_2]_2 Ca.x H_2O$.

Das Verhältnis von Radium zu Uran ist in den Autuniten sehr variabel; in den bisher untersuchten Vorkommen entsprach es nie dem Gleichgewichtsverhältnisse ($3,3 \times 10^{-7}$), sondern wurde meist bedeutend niedriger gefunden. Das hat zuerst Frl. E. Gleditsch bei französischen Autuniten nachgewiesen (C. r. **148**, 1451 [1908]; **149**, 267 [1909]; Le Radium 8, 256 [1911]). W. Marckwald und A. S. Russell (Jahrb. d. Radioakt. 8, 457 [1911]) haben bei einer Reihe von Autuniten die Frage ausführlicher studiert. Sie fanden bei einem Vorkommen von Guarda in Portugal das Verhältnis $Ra:U$ sehr wechselnd. Bei 5 Proben gleicher Herkunft ergaben sich 20,6, 24,9, 38,6, 41,7 und 68,0% des Gleichgewichtswertes, in einem Autunit von Autun machte das Verhältnis nur 27,5% des theoretischen Wertes aus. Zur Erklärung dieser Tatsache wurde zuerst angenommen, die Autunite seien geologisch noch junge Mineralien, in denen sich das Gleichgewicht zwischen U und Ra noch nicht eingestellt hat. Jedoch ist nach den Bestimmungen von Marckwald und Russell das Verhältnis von Ionium zu Uran in den Autuniten viel höher als dasjenige von Ra zu U. Diese Tatsache, sowie das Schwanken im Verhältnis $Ra:U$ in Autuniten ein und desselben Fundortes führte die Forscher zu der Annahme, daß das Radium aus diesen Mineralien durch Wasser in Form von Salzen ausgelaugt worden ist. Den höchsten bisher gefundenen $Ra:U$-Wert zeigte ein in Lehm vorkommender Kalkuranglimmer vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge, den F. Henrich untersucht hat (Ber. Deutsch. chem. Ges. 55, 1212—1215 [1922]). Der Wert $Ra:U$ berechnete sich aus den Versuchsresultaten zu $2,8 \times 10^{-7}$, d. i. 87% des Gleichgewichtswertes zwischen den beiden Elementen. Ein portugiesisches Vorkommen aus der Provinz Beira Alta erwies sich viel radiumärmer; für dieses Vorkommen erhielt Henrich das Verhältnis $Ra/U = 1,25 \times 10^{-7}$, d. i. nur 38% des theoretischen Wertes. An Mineralien von beiden Vorkommen wurden chemische Analysen ausgeführt, an dem aus dem Fuchsbau von Frl. Dr. E. Ewald. Die Resultate lauten, je nachdem man auf die Oxyde und Säureanhydride oder auf die Ionen berechnet, für

Autunit aus dem Fuchsbau:

	mit Gangart	ohne Gangart		mit Gangart	ohne Gangart
UO_3	59,71	60,62	UO_2	56,37	57,23
CaO	5,92	6,01	Ca	4,23	4,29
P_2O_5	14,30	14,52	PO_4	19,13	19,42
Glühverl.	18,17	18,47	Glühverl.	18,17	18,47
Gangart	1,50	—	Gangart	1,50	—
	99,60%	99,62%		99,40%	99,41%

Autunit von Beira Alta.

	mit Gangart	ohne Gangart		mit Gangart	ohne Gangart
UO_3	60,72	60,95	UO_2	57,33	57,54
CaO	6,04	6,06	Ca	4,31	4,33
P_2O_5	14,55	14,61	PO_4	19,46	19,53
Glühverl.	18,27	18,32	Glühverl.	18,27	18,32
Gangart	0,53	—	Gangart	0,35	—
	99,93%	99,94%		99,72%	99,72%

Die Analysen stimmen auf die Formel: $CaO(UO_3)_2P_2O_5 + 10$ (oder $9\frac{1}{2}$) H_2O.

Das portugiesische Vorkommen bildet im Gegensatz zu demjenigen aus dem Fuchsbau große, leicht von der Gangart zu reinigende Kristalle.

A. Pereira-Forjaz (C. r. Paris **164**, 102—103 [1917]) hat in Autunit aus der Mine Nellas, Portugal, spektroskopisch folgende Elemente nachgewiesen: *P*, *O*, *Ca*, *Cu*, *U*, *Al*, *V*, *Fe*, *Pb*, *Mn*, *As*, *Sn*, *Bi*, *Mg* und *Tl*.

A. F. Hallimond (Min. Mg. **17**, 221—234 [1915]) hat einige Mineralproben untersucht, die bisher für Autunit gehalten wurden. Er ist der Ansicht, daß unter dem Namen Autunit mindestens drei verschiedene kristalline Substanzen vereinigt worden sind. Für das Mineral von Autun will er den Namen Autunit beibehalten, für die zwei anderen Mineralien schlägt er die Namen Bassetit und Uranospathit vor. Sie stammen beide aus Cornwall, und zwar

Bassetit [nach der Analyse von A. H. Church (1875): $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.xH_2O$] aus den Basset-Gruben. Das Mineral kristallisiert monoklin mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = o, 3473:1:0,3456$; $\beta = 89^\circ 17'$. Die gelben, durchsichtigen Kristalle sind nach der Fläche (010) abgeplattet, die eine vollkommene Spaltfläche ist. Weniger gute Spaltbarkeit nach {001} und {100}. Dichte = 3,10. Das Mineral ist optisch zweiachsig negativ. $2E = 110^\circ$. Die Achsenebene ist im spitzen Winkel β gegen die c-Achse um 4° geneigt. $n_\beta = 1,574$; $n_\gamma = 1,580$. Pleochroismus: n_β = tiefgelb, n_α = blaßgelb.

Uranospathit ist ebenfalls ein wasserhaltiges Uranylphosphat. Untersucht wurde Material von Redruth. Das Mineral kristallisiert rhombisch, pseudotetragonal mit $a:b:c = 1,0:1,0:?$ Es bildet längliche, tafelige Kristalle und Durchkreuzungszwillinge mit der Zwillingsachse senkrecht zu (110). Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, gute nach {100}, faseriger Bruch nach {010}(?). Dichte = 2,50. Farbe: gelb bis blaßgrün. Optische Eigenschaften: zweiachsig, $2V = 69^\circ$. Negative spitze Bisektrix senkrecht {001}. Achsenebene parallel der Längsstreckung und der faserigen Spaltbarkeit. $n_\gamma = 1,521$, $n_\beta = 1,510$. Pleochroismus: $n_\beta = n_\gamma$ = tiefgelb; n_α = blaßgelb. Im Exsikkator aufbewahrt wird das Mineral einachsig. In Säuren ist es löslich.

In diesen Auszügen (**60**, 147—151) ist über eine Reihe neuer, uranhaltiger Mineralien berichtet worden, die A. Schoep in der Mine Kasolo, Katanga, Belgisch-Kongo, entdeckt hatte. Darunter befinden sich auch die beiden Phosphate **Dewindtit** und **Stasit.** Seither hat A. Schoep neues, vollkommen reines Material aus der Mine Chinkolobwe, Belgisch-Kongo, erhalten. Eine eingehendere Prüfung der beiden Mineralien zeigte, daß es sich nicht, wie Verf. anfangs angenommen hatte, um zwei dimorphe Modifikationen handelt, sondern um verschiedene Ausbildungsweisen ein- und derselben Mineralspezies (Bull. soc. belge de Géologie **33**, 190ff. [1924] und Bull. soc. fr. de minéral. **48**, 77—85 [1925]). Der zuerst beschriebenen pulverigen Varietät hatte Schoep den Namen Dewindtit gegeben, der später entdeckten, in winzigen rhombischen Kriställchen auftretenden Varietät den Namen Stasit. Beide Varietäten zeigen gleiche Lichtbrechung. Es wurde bestimmt n_β zu 1,763, n_α zu 1,762; eine direkte Messung der Doppelbrechung $n_\beta - n_\alpha$ ergab Werte zwischen 0,003 und 0,005. Die optische Achsenebene liegt parallel (001), das Mineral ist optisch positiv. Eine weitere Bestätigung der

Identität des Materials geben die Deshydratationskurven: sowohl Dewindtit als auch Stasit verlieren bei zirka 400° das ganze Wasser; Gewichtsverlust wurde auch oberhalb 400° konstatiert. Verf. erklärt ihn durch Sauerstoffabgabe. Nach Penfields Methode ausgeführte Wasserbestimmungen ergaben für lufttrockenes Material der Stasitvarietät 7,93% und 8,00% H_2O, der Dewindtitvarietät 8,17% H_2O. (Für die in der ersten Arbeit angegebene, in dieser Zeitschrift mitgeteilte Analyse hatte Schoep das Material bei 100° getrocknet). An ausgewählt schönen, lufttrockenen Kristallen wurden die wesentlichen chemischen Bestandteile ermittelt. Aus den Resultaten der Analyse:

	H_2O	P_2O_5	UO_3	PbO
auf 100 berechnet:	7,93	10,14	54,80	24,85
	8,12	10,37	56,13	25,45
Mol.-Verhältnis:	6	1	2,7	1,6

leitet Verf. die Formel ab: $3\,PbO.5\,UO_3.2\,P_2O_5.12\,H_2O$ (statt der ursprünglich angegebenen: $4\,PbO.8\,UO_3.3\,P_2O_5.12\,H_2O$).

Die Dichte der pulverigen Varietät = 4,8 bei 17°, diejenige der Kristalle = 5,03.

Dem Dewindtit nahe verwandt ist das ebenfalls von A. Schoep entdeckte radioaktive Mineral

Dumontit, $2\,PbO.3\,UO_3.P_2O_5.5\,H_2O$.

Es erhielt seinen Namen zu Ehren des belgischen Geologen A. Dumont (Compt. r. ac. sc. Paris **179**, 693—695 [1924]). Ockergelbe Dumontitkriställchen befinden sich in Taschen von dichtem Torbernit in Chinkolobwe, Belgisch-Kongo. Sie erreichen eine Länge von 2 mm bei einer Breite von 0,15 mm, sind nach der c-Achse gestreckt und nach der a-Achse abgeplattet. Die kleineren Kristalle zeigen die Formen {001}, {010} und {100}; die größeren sind flächenreicher, es wurden an ihnen Vertikalprismen beobachtet, als Endbegrenzung treten auf entweder {001}, {013} mit oder ohne {011} oder die letztgenannte Form allein. U. d. M. wurde erhalten: (001):(011) = zirka 53°; (001):(013) = zirka 23° 30′. Danach ist $c:b$ annähernd = 1,327. Das Mineral ist ziemlich stark pleochroitisch: n_β (= c) = dunkelgelb, n_α = heller gelb. Optisch zweiachsig mit geraden Auslöschungsrichtungen, großem Achsenwinkel und positivem Charakter der Doppelbrechung. Die Achsenebene steht senkrecht zur Längsstreckung. $n > 1{,}78$; $n_\beta = n_\alpha = 0{,}010$. $\varrho < v$. An reinem, bei 17° getrocknetem Material wurde eine chemische Analyse ausgeführt, die folgende Resultate ergab (I):

	H_2O	P_2O_5	UO_3	PbO	TeO_3	Summe
I	5,78	8,65	56,49	27,19	1,01	99,12
II	5,88	8,71	57,57	27,71	—	
Mol.-Verh.	0,326	0,061	0,201	0,124	—	
	5	1	3,2	2		

Nach Abzug der Verunreinigungen erhält man die Werte unter II und das darunter angegebene Mol.-Verhältnis. Der Gewichtsverlust bei Erhitzen bis 300° beträgt 5,69%, bei 400° wird das Mineral orangegelb; oberhalb 300° verliert es kein Wasser mehr, aber O; der gesamte Gewichtsverlust

bei 900° beträgt 6,51 %, von da ab bleibt das Gewicht konstant. Ganz andere physikalische Eigenschaften besitzt das Mineral

Parsonsit, $2PbO.UO_3.P_2O_5.H_2O$,

das A. Schoep (Compt. rend. ac. sc. Paris, **176**, 171—173 [1923]) unter den radioaktiven uranführenden Mineralien von Kasolo, Katanga, Belgisch-Kongo, auf Chalkolith aufsitzend vorfand. Es bildet kleine, am Rande fast farblose und durchsichtige, im Innern dank reichlichen Einschlüssen braun gefärbte Kriställchen. Es sind prismatisch ausgebildete, trikline oder monokline Lamellen, begrenzt von {010}, {001}, {100} und einer die Kante {001} : {100} abstumpfenden Fläche {*hol*}. U. d. M. wurden folgende Winkelwerte erhalten: (001) : (*hol*) = 28°—29°; (100) : (001) = 81°; (100) : (*hol*) = 47°—48°. Das Mineral ist optisch zweiachsig; die Auslöschungsrichtung bildet 12° mit der Längsrichtung; die Hauptzone ist positiv. $n > 1,99$. Die Dichte wurde pyknometrisch bei 17° C zu 6,23 bestimmt. Das Mineralpulver ist hellbraun bis rosa, im Röhrchen gibt es Wasser ab und wird gelb. Eine chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

H_2O		1,56
PbO		44,71
CuO		0,25
UO_3		29,67
P_2O_5		15,08
TeO_3		3,01
MoO_3		0,43
CaO		0,63
Al_2O_3		1,23
CO_2		1,19
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	unlösl.	1,51
		99,27

Der *Cu*-Gehalt rührt vermutlich von beigemengtem Chalkolith her, letzterer enthält auch *Te* und *Mo*.

Zeunerit, $[AsO_4]_2[UO_2]_2Cu.8H_2O$.

B. Ježek (Rozpravy České Akademie **31**, Kl. **2**, Nr. 15) hat in der mineralogischen Sammlung der montanistischen Hochschule in Příbram gutes Material von diesem Mineral entdeckt, es stammt aus der Grube Weißer Hirsch in Schneeberg (Sachsen). Der äußere Habitus der bis $\frac{1}{2}$ cm großen Kristalle ist pyramidal. Durch Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer wurden an fünf kleineren Individuen folgende Formen nachgewiesen:

$$o\{001\},\ n\{010\},\ d\{013,\ y\{012\},\ P\{011\},\ i\{021\}.$$

Auf Grund der Messungen wird ein neues Achsenverhältnis $a : c = 2,9042$ abgeleitet, und für die beobachteten Formen auch eine Winkeltabelle gegeben, welche hier reproduziert wird:

Zeunerit.

Tetragonal:

$c = P_0 = 2,9042$, $\log c = 0,46303$; $\log a_0 = 9,53697$, $a_0 = 0,3443$.

Sig.	Gdt.	Miller	φ	ϱ	ξ_0	η_0	ξ	η	x	y	$a = \operatorname{tg} \varrho$
o	0	001	0° 00′	0° 00′	0° 00′	0° 00′	0° 00′	0° 00′	0	0	0
n	0 ∞	010	0 00	90 00	0 00	90 00	0 00	90 00	0	∞	∞
d	0 ⅓	013	0 00	44 04	0 00	44 04	0 00	44 04	0	0,9679	0,9679
y	0 ½	012	0 00	55 27	0 00	55 27	0 00	55 27	0	1,4521	1,4521
P	01	011	0 00	71 00	0 00	71 00	0 00	71 00	0	2,9042	2,9042
i	02	021	0 00	80 14	0 00	80 14	0 00	80 14	0	5,8084	5,8084

Außerdem wurden einige Vizinalflächen beobachtet, nämlich: zur Basis an zwei Kristallen drei Flächen, deren ϱ zu 5° 30′, 5° 31′, 5° 47′ gemessen wurde [(0,1,30) : (001) = 5° 32′], und eine Fläche mit ϱ = 8° 41′ — [(0,1,20) : (001) = 8° 16′]; zur Grundpyramide (076) mit ϱ = 73° 10′ — 73° 46′, und (027) mit ϱ = 39° 33′ (beobachtet), 39° 41′ (berechnet).

Es wurde eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach (001) und eine ziemlich gute nach (010) konstatiert. Die Dichte (durch Suspension in Rohrbachscher Lösung) wurde zu 3,28 gefunden. Die Spaltblättchen nach (001) zeigen zwischen x Nicols im konvergentem Lichte eine normale, optisch negative, einachsige Figur; die Lichtbrechung wurde nach der Prismenmethode an einem kleinen Kristall zu 1,576 für ε_{Na} und 1,585 für ω_{Na} bestimmt. Intensiver Pleochroismus: $\perp$ zu $c(\omega)$ smaragdgrün, $\parallel$ $c(\varepsilon)$ bläulich.

Carnotit, $2\,UO_3 . K_2O . V_2O_5 . xH_2O$.

Die Originalbeschreibung dieses Minerals stammt von C. Friedel und E. Cumenge (Bull. soc. fr. de Minér. **22**, 26—29 [1899], Bull. soc. chim. Paris **21**, 328 [1899], C. r. Paris **128**, 532 [1899]). Den Wassergehalt (x) geben sie annähernd = 3 Mol. an. W. F. Hillebrand (Americ. J. sci. 8, 201—216 [1924]) fand, daß der Wassergehalt sehr stark von der Temperatur und dem atmosphärischen Feuchtigkeitsgrad beeinflußt wird. Das reinste von ihm analysierte Material stammte aus den von F. L. Heß beschriebenen uraniumführenden asphaltischen Sedimenten von Temple Mountain, Utah (Engineer and Min. Journal-Press **114**, 272 [1922]). Die nierenförmigen Gebilde, in denen Carnotit daselbst auftritt, werden Butterballen (butter balls) genannt. Das Analysenmaterial wurde bis zu konstantem Gewicht in einem Exsikkator über Schwefelsäure mit der Dichte 1,05 bei 20°, entsprechend einem Wasserdampfdruck von zirka 16 mm, gehalten. Die Analysenresultate lauten:

		Auf 100 berechnet	Mol.-Verh.	
UO_3	62,26	63,29	.2211	= 2,00
V_2O_5	20,57	20,91	.1149	= 1,04
K_2O	10,00	10,16	.1079	
Na_2O	,16	,16	.0026	
MgO	,30	,17	.0042	= 1,16
CaO	,66	,67	.0119	
CuO [1])	,07	,07	.0009	
H_2O	4,90	4,57	.2536	= 2,30
SO_3 [2])	,26	100,00		
Fe_2O_3	,55			
Unlösl	,04			
	99,77			

In rötlichem, kalkhaltigen Sandstein von Kantanga fanden A. Schoep und E. Richet (Bull. soc. belge de Géol. **32**, 150—152 [1922] und Bull. chim. de Belgique **32**, 340—342 [1923] ein gelbes, kristallines Pulver vergesellschaftet mit einem schwarzen Mineral. Im gelben Pulver wurde U und V nachgewiesen; es ist radioaktiv. Mit Salzsäure gibt es eine blutrote Lösung, die sich beim Erhitzen entfärbt. Schon Dämpfe von HCl genügen, um die gelben Mineralkörnchen braunrot zu färben; diese Reaktion ist, wie es die Verfasser angeben, typisch für Carnotit. Eine mikroskopische Prüfung zeigte, daß das Pulver aus kleinen rhombischen Lamellen besteht mit einem spitzen Winkel von 77° bis $78^\circ 30'$ und den Brechungindizes = 1,7 und 1,99. Symmetrische Auslöschung. Optisch zweiachsig negativ. Die optische Achsenebene liegt parallel der kurzen Diagonale, n_α steht senkrecht zu den Lamellen. Das schwarze Mineral wurde von A. Schoep näher untersucht (ebenda [1922] 85—86 und [1923] 344—345). Es bildet zusammen mit Quarz, Calcit usw. stark abgeplattete Linsen mit einem Durchmesser von 3 mm bis 20 mm und scheint kolloidalen Ursprungs zu sein. Die genaue chemische Zusammensetzung konnte nicht festgestellt werden, da es nicht möglich war, das Mineral vom Sandstein zu isolieren. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß es kein Vanadium enthält. Eine an 0,1635 g Material ausgeführte Analyse ergab SiO_2 = 44,15%, CoO = 2,18, Fe_2O_3 = 4,70, Mn_3O_4 = 3,60; der Rest (45,37%) besteht aus Wasser, Calcium- und Magnesiumkarbonat. Verf. vermutet, daß es sich um eines der Mineralien handelt, die unter den Namen Heubachit, Transvaalit usw. beschrieben werden, und die wahrscheinlich mechanische Gemenge verschiedener Hydroxyde kolloidalen Ursprungs darstellen.

Von G. Canneri und V. Pestelli (Gazz. Chim. Italiana **54**, 641—646 [1924]) wurde wasserfreier Carnotit synthetisch hergestellt, und zwar durch allmähliches Zufügen von Ammonium-Pyrouranat zu geschmolzenem Kaliummetavanadat in einem Platintiegel. Aus der wässerigen Lösung der erhaltenen Produkte scheiden sich kleine, gelbe Schüppchen aus. Sie haben die Zusammensetzung $K(UO_2)(VO_4)$ und zeigen u. d. M. rhombische Symmetrie. Auch die entsprechende Natriumverbindung konnte erhalten werden; sie kristallisiert in kleinen rhombischen Platten.

1) Eingeschlossen Spuren von MoO_3 und PbO.

2) Alles SO_3 und ein Teil von MgO sind in Wasser löslich, also vermutlich als Epsomit anwesend.

Die Autoren schlagen folgende Konstitutionsformel vor: $\left[V\begin{matrix}UO_3\\O_2\end{matrix}\right]K$.

Über die Darstellung von Carnotit aus Tyuyamunit und die Unterscheidung dieser beiden Mineralien voneinander siehe S. 361.

Tyuyamunit (Calciocarnotit), $CaO.2\,UO_3.V_2O_5.xH_2O$.

F. L. Heß (U. S. Geol. Surv. Bull. 750D. 73—78 [1924]), der die Carnotitlagerstätten von Utah eingehend untersucht hat, fand öfters auf Rissen und in Höhlungen des den Carnotit enthaltenden Sandsteines ein wachsgelbes Mineral, dessen dünne Plättchen entweder radiale Aggregate bilden oder senkrecht zur Wand liegen. Die chemische Analyse einer Probe von Henry Mountains, Garfield County, ergab folgende Resultate:

	I	II[1]	Mol.-Verhältnis	
UO_3	52,22	57,7	0,202	2
V_2O_5	17,62	19,5	,107	1,06
K_2O	0,47	0,5	,005	1,09
CaO	5,36	5,9	,105	
H_2O	14,79	16,3	,905	8,96
BaO	0,26	—		
Fe_2O_3	1,10	—		
Unlösl. (SiO_2)	8,51	—		
	100,33%	99,9		

Das Mol.-Verhältnis führt zur Formel $CaO.2\,UO_3.V_2O_5.9\,H_2O$ (mit einer Beimengung von 4,5% Carnotit). Die gleiche Formel, jedoch mit kaum vier Wassermolekeln, ergeben die Resultate der Analyse, die Nenadkevich an gut kristallisiertem Tyuyamunit vom Originalfundorte Tyuya Muyun, Fergana, Russisch-Turkestan, ausgeführt hat (Tyuyamunit, eine neue Mineralspezies. Acad. Imp. Sc. Petersbourg. Bull. 1912, 945—946, referiert in dieser Zeitschr. 55, 180), wie nachfolgende Werte zeigen[2]:

	Erhalten	Berechnet auf 100	Mol.-Verhältnis	
UO_3	63,09	65,0	0,227	2,00
V_2O_5	21,00	21,6	,119	1,05
CaO und SrO	5,99	6,2	,111	,98
H_2O	7,04	7,2	,400	3,52
Tl	Sp.	Sp.		
	97,12			

Der große Unterschied im Wassergehalt läßt sich wohl auch hier durch die für die Mineralien der Uranitgruppe charakteristische Eigentümlichkeit der leichten Wasserabgabe erklären. Am Material von Utah bestimmte C. S. Roß folgende optischen Daten:

$2\,V = 48°$; $\varrho < v$ (mäßig). Pleochroitisch von blaßgelb bis tiefgelb. Sehr dünne rhombische Täfelchen mit n_γ parallel zur langen Kante. $n_\alpha = 1{,}72 \pm 0{,}01$; $n_\beta = 1{,}868 \pm 0{,}005$(?); $n_\gamma = 1{,}953 \pm 0{,}005$(?). (Siehe auch die Angaben von Larsen, Tabelle auf S. 367).

---

1) Berechnet nach Abzug von BaO und Eisen (mit Wasser in Form von Limonit).

2) Nenadkevich hatte das Analysenmaterial über P_2O_5 getrocknet.

Von Tyuyamunit liegen noch folgende von W. F. Hillebrand ausgeführte Analysen vor (Amer. Journ. sci. **10**, 120 [1900] und ebenda 8, 201—216 [1924]):

	I	II	III	IV
UO_3	59,8	58,0[2]	54,97	55,85
V_2O_5	19,3	19,6	18,44	17,92
P_2O_5	0,3	—	—	—
CaO	6,5	6,1	5,54	4,80
BaO	0,4	1,2	0,53	—
CuO	1,4	3,7	0,04	0,10
MgO	?	0,2	0,09	0,09
K_2O	—	0,1	0,18	0,17
Na_2O	0,4	0,2	0,02	0,20[3]
PbO	—	0,2	—	—
Fe_2O_3 / Al_2O_3	1,0	0,4	0,78	0,13
H_2O	[10,9][1]	[10,3][1]	18,52	16,61
Tl	—	—	kein	Sp.
Unlösl.	—	—	1,00	3,26
	100,0	100,0	100,11	99,13

Aus den Analysenresultaten unter III und IV ergeben sich, nach Abzug von Fe_2O_3 und der Gangart auf 100 berechnet, nachstehende Werte und die aus ihnen abgeleiteten Mol.-Verhältnisse:

	IIIa	Mol.-Verh.	IVa	Mol.-Verh.
UO_3	55,91	2,00	58,34	2,00
V_2O_5	18,76	1,05	18,72	1,01
CaO	5,63		5,01	
BaO	0,54		—	
MgO	0,09		0,09	
Na_2O	0,02	1,11	0,21	0,96
K_2O	0,18		0,18	
CuO	0,04		0,10	
H_2O	18,83	10,7	17,35	9,45
	100,00		100,00	

Das Analysenmaterial I und II stammt vermutlich von Paradox Valley, Colo.; es besteht aus zitronengelben, zu Aggregaten vereinigten Schüppchen, die Risse und Poren in Sandstein ausfüllen; sie wurden von H. E. Merwin einer mikroskopischen Prüfung unterzogen, die folgende Resultate ergab: Die Umrisse der Schüppchen weisen auf rhombische Symmetrie hin. Wird die Tafelebene mit $c\{001\}$ bezeichnet, so sind die übrigen Begrenzungsformen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$ und $l\{120\}$. Die Prismenflächen von m bilden Winkel $= 75^\circ$ und $105^\circ \pm 1^\circ$, diejenigen von l Winkel $= 67^\circ$ und $113^\circ \pm 1^\circ$. Die Kristalle sind zweiachsig negativ, die spitze Mittellinie n_α steht senkrecht

1) Aus Differenz.
2) Vermutlich etwas P_2O_5 einschließend.
3) Mit etwas Li_2O.

zu (001), die optische Achsenebene liegt parallel (010). $2V = 45^\circ$—51°. $n_\gamma = 1{,}965$—$1{,}968$; $n_\beta = 1{,}927$—$1{,}932$. An einem zweiten Kriställchen mit den gleichen Begrenzungsflächen wurde gefunden: $n_\gamma = 1{,}92$; $n_\beta = 1{,}895$. Bis auf einige hundert Grad erhitztes Material hatte sich dem Aussehen nach nicht verändert, auch nicht hinsichtlich einiger optischen Eigenschaften, und zwar der Orientierung, des optischen Charakters und des optischen Achsenwinkels; die Lichtbrechung dagegen war gestiegen, und zwar n_γ um mehr als 0,05 und n_β um mehr als 0,10. Die Dichte wurde von Merwin bestimmt zu: 4,35 (für über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Material), zu 3,95 (für über Schwefelsäure entsprechend einem Wasserdampfdruck = 1,3 mm bei 20° getrocknetes), zu 3,67 (für über Schwefelsäure entsprechend Wasserdampfdruck = 15 mm bei 20° hydratisiertes Material). Der Wassergehalt war im ersten Fall um 8,5% niedriger als im letzten.

Analyse III wurde von Hillebrand an einer dichten, wachsartigen Varietät von Calamity Creek, Mesa County, Colo. ausgeführt, Analyse IV an Tyuyamunit von Fergana, Zentralasien. Das Analysenmaterial war hinsichtlich der Hydratationsstufe im Gleichgewicht mit dem Dampfdruck verdünnter Schwefelsäure mit der Dichte = 1,05 bei 20° (entsprechend 16 mm *Hg*).

Schon 1913 hatte Hillebrand festgestellt, daß im Kontakt mit Kaliumquecksilberjodidlösung (Sonnstadt- oder Thoulet-Lösung) das Calcium im Tyuyamunit von Paradox Valey, Colo., durch Kalium verdrängt wird und gleichzeitig eine Abnahme des Wassergehaltes statthat (diese Zeitschr. **53**, 1—3). Diesen chemischen Austausch konnte Verf. nunmehr durch weitere Beispiele bestätigen. Die Behandlung des Tyuyamunitvorkommens von Calamity Creek mit Thouletscher Lösung im Verlauf von zwei Tagen hatte eine Abnahme des CaO-Gehaltes von 5,54 zu 0,74% und des Wassers von 18,52 zu 6,14% zur Folge bei einer Zunahme des K_2O-Gehaltes von 0,18 zu mehr als 8%. Das asiatische Vorkommnis zeigte ähnliche Verhältnisse. Es entsteht somit aus Tyuyamunit der Carnotit. Die Reaktion in entgegengesetzter Richtung ist auch möglich, geht aber träger vor sich; so zeigte das Carnotitvorkommen von Temple Mountain (siehe S. 357) nach Behandlung mit einer *Ca*-Bikarbonatlösung eine Abnahme des K_2O-Gehaltes von 10 zu 5,55% bei einer Zunahme des CaO-Gehaltes von 0,66 zu 2,50% und des Wassers von 5,26 zu 11%.

Tyuyamunit läßt sich von Carnotit leicht durch seine viel niedrigere Schmelztemperatur unterscheiden: Tyuyamunit gibt in einem Platintiegel über der Bunsenflamme eine dunkle Flüssigkeit, während Carnotit nicht die geringsten Anzeichen eines Schmelzvorganges zeigt.

Das Tyuyamunitvorkommen von der Tyuya Muyun-Radiummine, Fergana, Zentralasien, ist auch von P. Chirvinsky (= Tschirwinsky) untersucht worden (Min. Mg. **20**, 287—295 [1925]). Ihm lag feinschuppiges Material vor, Bänder und Linsen in dunkelbraunem dichten Kalkstein bildend, sodann vereinzelt auf tafeligen, braunen Barytkristallen zerstreute Schüppchen und dichte, kryptokristalline Massen, wobei der Tyuyamunit gewöhnlich nicht direkt auf dem Baryt aufsitzt, sondern von ihm entweder durch eine dünne, grünliche, kupferhaltige Kruste oder durch eine klare Calcitkruste getrennt ist. Das Mineral ist auf frischer Oberfläche zitronengelb; dem Lichte ausgesetzt nimmt es eine schmutzig grünlichgelbe Farbe an. Der Strich ist blaßgelb. Härte = 2. Die Schüppchen zeigen rhombische Symmetrie. Außer der vollkommenen

Spaltbarkeit nach {001} wurden scharfe Spaltrisse parallel {010} beobachtet; eine dritte, unvollkommene Spaltbarkeit verläuft nach {100}. Die tafeligen Kristalle sind öfters mit Endflächen versehen, deren Kanten einen ebenen Winkel von 105° bilden (gemessen u. d. M. auf {001}). An einem Kristall wurde eine Kante beobachtet, die der Fläche (120) entspricht. Der Pleochroismus ist sehr schwach. $n_\beta = 1,73$; $n_\gamma - n_\beta$ [auf (001)] = um 0,024. Die Auslöschung ist symmetrisch, der Achsenwinkel groß, $\varrho < v$ sehr deutlich. Der optische Charakter ist negativ; die optische Achsenebene = (010). $n_\alpha = c$; $n_\beta = b$; $n_\gamma = a$. Chirwinsky gibt die Resultate einer von G. P. Chernik am Ferganer Tyuyamunitvorkommen ausgeführten und im Bull. Ac. sc. Russie **16**, 505—514 [1922] publizierten Analyse an. Sie lauten:

U_3O_8	V_2O_5	CaO	BaO	CuO	K_2O	H_2O	PbO
59,78	26,05	3,97	0,04	Sp.	0,09	10,12	0,07

Bi_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	WO_3	Total
0,01	0,32	0,26	Sp.	100,71

Die Resultate entsprechen der für das Mineral auf S. 359 angegebenen Formel mit einem Wassergehalt = 8 Mol.

Vergesellschaftet mit Tyuyamunit findet sich ein Mineral in Form von einer dünnen, kristallinen, dunkelgrünen Kruste, das nach Chernik (loc. cit.) im wesentlichen folgende Bestandteile enthält: $U_3O_8 = 38,27$; $V_2O_5 = 38,28$; $CuO = 7,23$; $BaO = 0,84$; $K_2O = 0,80$; $H_2O = 7,80$. Es ist radioaktiv, hat die Dichte 4,46 und die Härte = 4.

Chirwinsky fand auf einigen von ihm untersuchten Tyuyamunit führenden Stufen kleine prismatische Kristalle, öfters mit abgerundeten Endflächen. Ihre Oberfläche ist zum Teil von einer rötlichbraunen, amorphen Substanz bedeckt (Eisen-Hydroxyd?). Im reflektierten Licht sind die Kriställchen braun mit diamantartigem Glanz, im durchscheinenden Licht grünlichgelb, dunkler als Tyuyamunit. Sie sind vollkommen spaltbar parallel zu den Flächen der Prismenzone, weniger gut quer zum Prisma. Sie löschen gerade aus; die Hauptzone ist optisch positiv. Kein Pleochroismus. Hohe Lichtbrechung, die Doppelbrechung ist mindestens = 0,020—0,025. In Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) ist das Mineral leicht löslich, wobei es, ähnlich wie Tyuyamunit, im Kontakt mit der Säure sich anfangs entfärbt und zuletzt eine gelatinöse Pseudomorphose hinterläßt. Letztere ist optisch isotrop und behält an der Oberfläche den rötlichbraunen Überzug. Verf. hält es nicht für unwahrscheinlich, daß diese prismatischen Kriställchen ebenfalls Tyuyamunit, nur in anderer Ausbildungsweise, darstellen.

Melanovanadit, $2\,CaO.2\,V_2O_4.3\,V_2O_5 \pm nH_2O$.

Diesen Namen schlagen W. Lindgren, L. F. Hamilton und Ch. Palache (Amer. J. sc. **3**, 195—203 [1922]) für ein neues Vanadiummineral von tiefschwarzer Farbe vor. Es wurde im Liegenden der Patronitlagerstätte von Mina Ragra, Pasco, Peru, gefunden, unterhalb der stark oxydierten Zone, auf Klüften von Tonschiefer. Eine chemische Analyse, die von Hamilton an lufttrockenem Material ausgeführt worden war, ergab die unter I angegebenen Werte; nach Abzug von *Al*, *Fe*, *Mg*, die vermutlich von beigemengtem Schiefer herrühren, berechnen sich die Werte unter II, die zu der oben angeführten Formel führen, wenn das Wasser nicht berücksichtigt wird.

Das Mineral zeichnet sich jedoch, ähnlich den Uranglimmern, durch stark ausgeprägte hygroskopische Eigenschaften aus; Stücke, die in warmfeuchter Luft gelegen hatten, enthielten beträchtliche Mengen von hygroskopischem Wasser. (Im Maximum wurden 16,6% H_2O erhalten, davon $H_2O^- = 10,7\%$, $H_2O^+ = 5,9\%$). Die Analysenresultate einer solchen Probe sind unter III angegeben.

	I	II	III
V_2O_5	52,61	54,90	49,38
V_2O_4	33,34	34,78	33,48
CaO	9,89	10,32	10,65
MgO	0,27	—	n. b.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1,89	—	1,39
SiO_2	1,66	—	n. b.
H_2O	—[1])	—	5,90
	99,66	100,00	100,80

Die schwarzen, spießigen Kristalle des Melanovanadinits erreichen eine Länge von 4 mm bei der maximalen Dicke von 0,5 mm. Der Strich ist tief dunkelrotbraun, der Glanz halbmetallisch. Härte = 2,5; Dichte bei 20° = 3,477. Das Mineral kristallisiert monoklin. $a : b : c = 0,4737 : 1 : 0,5815$; $\beta = 88° 37\frac{1}{2}'$. Die Kristalle zeigen bei prismatischem Habitus folgende Formen: $b\{010\}$, $h\{230\}$, $l\{530\}$ (vorherrschendes Prisma mit breiten, jedoch stark gestreiften Flächen, die nur schlechte Reflexe geben; vielleicht eher $\{210\}$), $p\{111\}$ (vorherrschende Terminalform), $s\{\bar{1}21\}$ (nur einmal beobachtet), $d\{032\}$, $g\{012\}$, $w\{\bar{1}01\}$. Vollkommene Spaltbarkeit parallel (010). Genaue Winkelwerte konnten wegen der schlechten Beschaffenheit der Kristallflächen nicht erhalten werden; vier Kristalle wurden gemessen, die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Gemessen				Berechnet	
	Mittel		Grenzwerte			
	φ	ϱ	φ	ϱ	φ	ϱ
$b(010)$	00°34′	90°00′	00°00′— 1°12′	—	00°00	90°00′
$h(230)$	55 00	90 00	54 12 — 55 49	—	54 37	90 00
$l(530)$	74 30	90 00	73 32 — 75 40	—	74 08½	90 00
$w(\bar{1}01)$	−90 35	50 17	87 05 — 95 35	49°56′— 50°33′	−90 00	50 17
$g(012)$	2 33	16 25	0 14 — 4 44	15 25 — 17 10	4 13	16 16
$d(032)$	1 53	41 32	0 36 — 4 23	41 24 — 41 42	1 34	41 06½
$p(111)$	65 34	54 00	64 51 — 66 51	53 28 — 54 55	65 05	54 05
$s(\bar{1}21)$	−45 00	59 33	—	—	−45 59	59 09

Die optischen Eigenschaften des Minerals sind wegen der starken Absorption schwer zu bestimmen. Durchscheinende, sehr dünne Schliffe parallel (010) zeigten die maximale Auslöschungsschiefe von 15°, geringer ist die Auslöschungsschiefe auf prismatischen Schliffen (12°—13°), Schliffe parallel (100) löschen annähernd gerade aus. n_α ist etwas kleiner als 1,74; die

1) Eine Wasserbestimmung, ausgeführt an 0,12 g, ergab nur 0,42%.

Doppelbrechung ist stark. Pleochroismus: n_α dunkelgelbbraun, n_β und n_γ = dunkelrötlichbraun. Der dunkle, zersetzte Schiefer, auf dem die Melanovanadinitkristalle aufsitzen, zeigt starke Vanadinreaktion; er enthält eine harzartige organische Substanz, keinen freien Schwefel, etwas Pyrit, metallisches Kupfer und Vanadinsulfid (Patronit?). Daraus schließen Verfasser, daß der Melanovanadinit aus einem sulfidischen Vanadinmineral entstanden ist; letzteres wurde durch Oxydation in ein blaues Vanadylsulfat (Minasragrit) übergeführt, das auch jetzt noch im Grubenwasser reichlich zu finden ist. Durch Umsetzung mit dem im Wasser vorhandenen $CaCO_3$ und durch weitere Oxydation bildete sich daraus das Calcium-Vanadyl-Vanadat, der Melanovanadinit. Tritt sodann Hydratation hinzu, so entsteht das Mineral Pascoit ($Ca_2V_6O_{17}.11H_2O$), das stellenweise die schwarzen Melanovanadinitkristalle mit einer gelben Kruste überzieht.

Vanoxit, $2V_2O_4.V_2O_5.(8+)H_2O$.

Dieses neue Vanadyl-Vanadat fand F. L. Heß (U. S. Geol. Surv. Bull. 750 D, 63—67 [1924]), vergesellschaftet mit Gips, Tyuyamunit, Limonit, Pyrit und anderen Mineralien, in versteinerten Holzstücken und in der Zementmasse von Sandstein in der Jo Dandy Mine, Paradox Valley, Colorado. Es bildet winzige, schwarze, opake Kriställchen, gelegentlich mit rhombischen Umrissen. W. T. Schaller führte an zwei Proben des Sandsteines chemische Analysen aus und berechnete aus den Analysenresultaten die Zusammensetzung des neuen Minerals nach Abzug der Begleitmineralien.

Zwei neue U-V-Mineralien fand F. L. Heß (loc. cit. S. 68—70, auch Eng. and Min. J.-Press, **114**, 272—276 [1922] und Heß und Schaller, J. Washington Ac. Sc. **4**, 576—579 [1914]) in asphaltischen Sedimenten von Temple Mountain, San Rafael Swell, Emergu County, Utah. Das eine, ein braungelbes, stark doppelbrechendes Mineral in winzigen Fetzchen erhielt den Namen

Uvanit, $2UO_3.3V_2O_5.15H_2O$.

Die Zusammensetzung wurde aus folgenden Analysenresultaten berechnet:

V_2O_5	CaO	UO_3	H_2O
37,70	1,73	39,60	18,28

$n_\alpha = 1,817$, $n_\beta = 1,879$, $n_\gamma = 2,057$ für Na-Licht. Pleochroismus: n_α = lichtbraun, n_β = dunkelbraun, n_γ = grünlichgelb.

Das zweite, benannt nach den chemischen Symbolen Ra, U und V,

Rauvit, $CaO.2UO_3.6V_2O_5.20H_2O$,

ist ein purpurrotes Mineral, das die Poren zwischen den Sandsteinkörnern ausfüllt; der Strich ist lichtbraun mit einem Stich ins Gelbe. Der Brechungsindex ist annähernd 1,88. W. T. Schaller erhielt folgende Analysenresultate:

UO_3	V_2O_4	V_2O_5	CaO	K_2O	As_2O_5	Fe_2O_3	H_2O	Se
20,82	2,05	36,33	2,00	Sp.	Sp.	2,39	13,38	Sp.

MgO	SO_3	Unlösl. (meist SiO_2)
0,12	0,13	24,06

Nach Abzug von Fe_2O_3 (vermutlich im Analysenmaterial als Limonit enthalten), MgO, SO_3 und dem Unlösl. (= Quarzsand) erhält man die Zusammensetzung des Minerals auf 100 berechnet:

UO_3	V_2O_4	V_2O_5	CaO	H_2O
28,1	2,8	49,0	2,7	17,5

Daraus läßt sich die oben angeführte Formel ableiten, wenn V_2O_4 und V_2O_5 vereinigt werden.

Sincosit, $V_2O_4 . CaO . P_2O_5 . xH_2O$.

Eine Beschreibung dieses neuen Minerals gibt W. T. Schaller (Journ. Washington Ac. sci. 12, No. 8 [1922] und Amer. Journ. sci. 8, 462—480 [1924]). Es wurde in schwarzem, kohlenstoffhaltigem Schiefer von Sincos, Departement Junin, Peru, entdeckt. Die rechteckigen Schüppchen von Sincosit füllen Risse und Spalten im Schiefer aus, vereinigen sich auch stellenweise zu unregelmäßigen Massen oder bilden einen wesentlichen Bestandteil von kleinen Knollen, die sich im Schiefer befinden. Die tetragonalen Kriställchen sind von $c\{001\}$ und $a\{100\}$ begrenzt. U. d. M. wurde an einigen Kristallen noch eine Form in der Zone $c \wedge m\{110\}$ konstatiert (wahrscheinlich das Prisma $m\{110\}$). Die viereckige Basisfläche zeigt Streifungen, die parallel zu den Kanten verlaufen, die Prismenflächen $\{100\}$ sind stark gerundet und horizontal gestreift. Das Mineral besitzt eine gute basale Spaltbarkeit, Dünnschliffe zeigen außerdem Spaltbarkeit $\|$ a und eine dritte, schlechte Spaltbarkeit $\|$ m. Zwillinge sind selten; Zwillingsebene $= (110)$. Die Härte ist gering, die Dichte annähernd 2,84. Die Farbe des Minerals ist lauchgrün, stellenweise messinggelb und dann mit halbmetallischem Glanz. Verf. vermutet, daß die gelbe Varietät aus der grünen durch Verwitterung entstanden ist (vielleicht Oxydation des vierwertigen Vanadiums in fünfwertiges). Geht die Verwitterung weiter, so entsteht eine blaßgelbe, amorphe Masse, die nur schwach die ursprünglichen Umrisse aufweist. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen wird die grüne Varietät dunkelbraun bis schwarz, erlangt auch beim Abkühlen die grüne Farbe nicht wieder.

Die meisten Kriställchen sind optisch einachsig; einige, und zwar unabhängig von ihrer Farbe, deutlich zweiachsig; $2E$ schwankt von nahezu 0 bis 50°. Viele Schnitte zeigen abwechselnde Streifen einachsigen und zweiachsigen Materials, wobei die Streifen parallel zu den Kristallkanten (den Streifungen auf der Basisfläche und der vollkommenen prismatischen Spaltbarkeit) orientiert sind. In den zweiachsigen Schnitten liegt die Achsenebene immer diagonal (45°) zu den Kristallkanten. Alle Kristalle (ein- und zweiachsige) sind optisch negativ. $\varepsilon = 1,655$; $\omega = 1,680$ (etwas schwankende Werte). An zweiachsigen wurde bestimmt: $n_\gamma = 1,685$ und (von Larsen) 1,69; die Dispersion $\varrho > v$ ist stark. Das Mineral ist pleochroitisch: $\varepsilon =$ fast farblos bis blaßgelb, $\omega =$ graugrün. Material, das im Verlauf von zwei Jahren in einem mit Korkstöpsel versehenen Fläschchen gelegen hatte, wurde einer erneuten Untersuchung unterworfen. Fast alle grünen Kriställchen erwiesen sich als zweiachsig mit $2E = 16°$ bis $83°$; einem größeren Achsenwinkel entspricht stärkere Dispersion und höhere Lichtbrechung; es ist dann annähernd $n_\alpha = 1,675$, $n_\beta = 1,690$ (berechn.); $n_\gamma = 1,693$. Zweiachsiges Material mit $n_\gamma = 1,693$, das eine Nacht im Exsikkator gelegen hatte, war teilweise wieder in die einachsige Modifikation umgewandelt. Die messinggelben Schüppchen hatten sich in den zwei Jahren nicht verändert, die meisten waren einachsig, wenige zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel ($2E = 10°$ bis $20°$). Das Mineral ist in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löslich. Beim Erhitzen

wird es dunkel, dekrepitiert unter Wasserabgabe und gibt gewöhnlich ein rötliches Sublimat von *Se*. Es wurden zwei chemische Analysen ausgeführt: Die eine (I) an grünem, ziemlich homogenem Material, die zweite (II) an Material, das außer grünen Blättchen auch eine geringe Menge von gelben und olivgrünen enthielt. Eine Analyse der oben erwähnten Knollen zeigte, daß sie aus 45% Sincosit, 5% Gips und ungefähr 50% in Säure unlöslicher Gangart (Schiefer) bestehen, dem entspricht auch die mikroskopische Prüfung der Dünnschliffe.

	I	II	Theoretisch für $V_2O_4.CaO.P_2O_5.5H_2O$	$V_2O_4.CaOP_2O_5.4H_2O$
V_2O_4	36,3	37,8	36,57	38,07
CaO	12,1	13,3	12,33	12,85
P_2O_5	31,7	31,1	31,28	32,57
H_2O	19,9	[17,1]	19,82	16,51
Unlösl.	0,3	0,7	—	—
	100,3	100,0	100,00	100,00

Die Analysenresultate der ersten Probe führen zur Formel mit $5H_2O$; der Wassergehalt ist als Glühverlust bestimmt worden, wobei die Oxydation des Vanadiums in Betracht gezogen wurde. Verf. hält es jedoch nicht für bewiesen, daß im Sincositmolekül $5H_2O$ enthalten sind. Bei Analyse II wurde der Wassergehalt aus der Differenz berechnet, der erhaltene Wert entspricht $4H_2O$. Titrationsversuche ergaben, daß im Analysenmaterial I alles Vanadium als vierwertiges enthalten ist, im Analysenmaterial II ein kleiner Teil, nämlich 0,6 %, in der fünfwertigen Oxydationsstufe. Weder *As*, noch *Mo* oder *Ni* konnten im Mineral nachgewiesen werden, wohl aber Spuren von *Se*. Eine Berechnung der spezifischen Refraktion K von Sincosit nach der Formel $K = \frac{n-1}{d}$ gibt den Wert 0,236. Die spezifische Refraktion k von V_2O_4, berechnet aus den Werten von Sincosit $\left(K = k_1 \frac{p^1}{100} + k_2 \frac{p^2}{100} + \text{usw.}\right)$ gibt den Wert 0,22, wenn das Mineral $5H_2O$ enthält, und 0,24, wenn es nur $4H_2O$ enthält. Der Wert k, den Larsen (U. S. Geol. Surv. Bull. 679, 31 [1921]) für V_2O_5 angibt, ist viel höher, nämlich 0,43. Die physikalischen Eigenschaften von Sincosit deuten auf eine Verwandtschaft mit den Mineralien der Uranitgruppe hin. Bei Nichtberücksichtigung des Wassergehaltes tritt die Verwandtschaft auch in der chemischen Zusammensetzung zutage, wenn $[V_2O_2]''''$ gleich $2[UO_2]''$ gesetzt wird.

E. S. Larsen (U. S. Geol. Surv. Bull. 679 [1921]) hat für wasserhaltige Uranylsalze und Uranglimmer nachstehende optische Daten neu bestimmt.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Phosphuranylit $[PO_4]_2(UO_2)_3.6H_2O$	Mitchell County, N. C.	—	sehr klein, variabel	1,691 1,720 1,720 alle ± 0,003	Feine Aggregate gelber Blättchen. $\varrho > v$ sehr stark. Gekreuzte Dispersion stark. n_α senkrecht zu Blättchen. Pleochr.: n_α = fast farblos. $n_\beta = n_\gamma$ = kanariengelb. Wahrscheinlich monkl., tafelig nach {010} mit $n_\alpha = b$.

Mineral	Fundort	opt. Char.	2 V	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Uranocircit $[PO_4]_2Ba(UO_2)_2 \cdot 8\,H_2O$	Falkenstein, Sachsen	—	klein	1,610 1,623 1,623 alle ± 0,003	Gelblich grüne Platten mit 2 Serien zueinander senkrecht stehenden Zwillingslamellen. $n_\alpha \perp$ zur Plattenebene. Schwach pleochroitisch. n_α = fast farblos. $n_\beta = n_\gamma$ = blaß kanariengelb.
Troegerit $[AsO_4]_2(UO_2)_3 \cdot 12\,H_2O$	Schneeberg, Weißer Hirsch Grube, Sachs.	—	sehr klein	1,585 1,63? 1,630 alle ± 0,005	Blaß zitronengelbe Blättchen, n_α senkrecht zur Blätterebene.
	Schneeberg, Deutschland	—		ω = 1,624 ± 0,003 ε = 1,580 ± 0,005	Orangegelbes Pulver. Merklich einachsige Blättchen mit ε senkrecht zur Blätterebene.
Zeunerit $[AsO_4]_2(UO_2)_2 Cu \cdot 8\,H_2O$	Schneeberg, Sachsen	—		ω = 1,643, ε = 1,623 } ± 0,003	Grüne Kr., grob kubisch im Habitus. Einachsig.
		—		ω = 1,635, ε = 1,651 } ± 0,003	In Uranospinit eingeschlossener grüner Kern. Pleochroitisch in Grün.
Uranospinit $[AsO_4]_2(UO_2)_2 Ca \cdot 8\,H_2O$	Schneeberg, Sachsen	—	46° ± 1°	1,560 1,582 1,587 alle ± 0,003	Rhombische Modifikation. n_α senkrecht zur Tafelebene, n_γ ‖ Längsrichtung. n_α = fast farblos, $n_\beta = n_\gamma$ = blaß kanariengelb.
				ω = 1,586 ± 0,003 ε = 1,56 ± 0,01	Tetragonale Modifikat., bildet einen Saum um die rhombische Mod. ω = blaß gelb, ε = fast farblos.
		—	62° ± 3°	1,55 ± 0,01 1,567 1,572 ± 0,003	Mit Troegerit und Walpurgin. Zitronengelbe Kr., verwachsen mit smaragdgrünem Mineral, Zeunerit(?). $\varrho > v$. n_α = farblos, $n_\beta = n_\gamma$ = blaß gelb.
Walpurgin $U_3Bi_{10}As_4O_{34} \cdot 12\,H_2O$	Joachimstal Böhmen	—	mittelgroß	1,90 2,00 2,05 alle ± 0,03	Gelbe Blättchen. n_α senkr. zur Blätterebene.
	Schneeberg, Sachs. Mitte	—	52°	1,871 1,975 2,005 alle ± 0,005	Tafelige Kr. mit Zonalstruktur. Die Umrisse bilden ein Parallelogr. mit ∡ ca. 66°.
	Schneeberg, Sachs. Rand			2,01 2,03 sehr variabel	
Tyuyamunit $[VO_4]_2Ca(UO_2)_2 \cdot 8 \pm H_2O$	Sibirien	—	mäßig	1,87 ± 0,01	Sehr fein faserig. Sehr starke Doppelbr.
	Red Creek, Browns Park, Uinta County, Utah	—	36° ± 2°	1,670 ± 0,01 1,870 1,895 ± 0,005	Kleine Blättchen in Rhombenform. n_α = fast farblos, n_β = kanariengelb, n_γ = etwas dunkler kanariengelb. $n_\alpha = c$, n_β parallel der langen Rhombenkante.
Carnotit $[VO_4]_2K_2(UO_2)_2 \cdot 8 \pm H_2O$	Long Park, Montrose County, Colo.	—	43° ± 2°	1,750 1,925 1,950 alle ± 0,005	Kleine tafelige Kr. mit Kanten ∡ = 78° 1′. Pulver gelb. Im Schliff nahezu farblos.

In den vorstehenden Auszügen finden sich Angaben über folgende Kristallarten:

Adamin (327, 340), Adelit (339), Allaktit (335—337, 340), Arakawait (347), Autunite (353—354), Bassetit (354), Bayldonit (341 f., 348), Calciocarnotit (359), Carnotit (357—359, 361, 367), Ceruleofibrit (345), Chalcophyllit (344 f.), Chalkolith (350), Chlorophoenicit (338), Conichalcit (349), Connellit (345), Cornetit (334—335), Cornwallit (349), Cuprodescloizit (332, 340), Cuproplumbit (342), Descloizit (330, 332, 333, 340), Dewindtit (354 f.), Dihydrit (335, 339), Duftit (337 f.), Dumontit (355 f.), Erinit (340), Euchroit (348), Hämafibrit (349), Heterogenit (335), Heubachit (358), Hibbenit (344), Higginsit (329 f., 340), Isoklasit (348), Kalkuranglimmer (353—354), Klinoklas (340), Kupferuranit (350 f.), Lehnerit (350), Leucochalcit (348), Libethenit (326, 339), Lindackerit (349), Ludlamit (348), Lunnit (335), Melanovanadit (362—364) Metakupferuranit (350, 351 f.), Metatorbernit (350, 351 f.), Miedziankit (338), Mimetesit (341, 342), Minasragrit (364), Mottramit (342), Olivenit (328 f., 330, 340), Parabayldonit (341), Parsonsit (356), Pascoit (364), Patronit (364), Phosphuranylit (366), Preslit (346), Pseudomalachit (335, 339), Pyrobelonit (332—333), Rauvit (364 f.), Sarkinit (327 f., 340), Sincosit (365 f.), Skorodit (346), Spencerit (342—344, 348), Spodiosit (339), Stasit (354 f.), Staszicit (338), Tagilit (348), Tarbuttit (339, 344), Tilasit (330—331), Torbernit (350 f.), Transvaalit (358), Triplit (326 f.), Triploidit (326, 339), Troegerit (367), Tsumebit (346, 349), Tyrolit (349), Tyuyamunit (359—362, 367), Uranocircit (367), Uranospathit (354), Uranospinit (367), Uvanit (364), Vanoxit (364), Veszelyit (346 f., 349), Walpurgin (367), Wentzelit (350), Yukonit (346), Zeunerit (356 f., 367).

Die Angaben entstammen den Arbeiten folgender Autoren:

Aminoff, G., 330 f., 335—337. — Bellière, M., siehe Cesàro, G. — Biehl, K., 328 f., 341 f. — Bowen, N. L., 351. — Buchholz, Y., 350. — Busz, K., 346. — Buttgenbach, H., 334. — Canneri, G. und Pestelli, V., 358—359. — Cesàro, G. 334 f. — Cesàro, G. und Bellière, M., 326, 335. — Chernik, G. P., 362. — Chirwinsky, P., siehe Tschirwinsky, P. — Flink, G., 327, 332 f. — Fosbag, W. F. und Gage, R. B., 338. — Gage, R. B., siehe Fosbag, W. F. — Gleditsch, E., 353. — Graham, R. P. D., 346, siehe auch Tyrrel, J. B. — Hallimond, A. F., 350, 351—352, 354. — Hamilton, L. F., siehe Lindgren, W. — Henrich, F., 350, 353. — Heß, F. L., 352, 357, 359, 364. — Heß, F. L. und Hunt, W., 326. — Heß, F. L. und Schaller, W. T., 364. — Hillebrand, W. F., 357, 360 f. — Holden, E. F., 345. — Hunt, W., siehe Heß, F. L. — Hutchinson, A. und Macgregor, A. M., 334. — Ježek. B., 356 f. — Komada, K., siehe Wakabayaschi, Y. — Larsen, E. S., 327, 339—340, 348—349, 366—367. — Laubmann, H. und Steinmetz, H., 326. — Lindgren, W., Hamilton, L. F. und Palache, Ch., 362—364. — Macgregor, A. M., siehe Hutchinson, A. — Marckwald, W. und Russell, A. S., 353. — Means, A. H., 327. — Mennell, F. P., 346 f. — Müllbauer, F., 326, 350. — Nenadkevich, K. A., 359. — Ōhashi, R., 347. — Palache, Ch., siehe Lindgren, W. — Palache, Ch. und Shannon, E. V., 329 f. — Parsons, A. L., siehe Walker, T. L. — Pereira-Forjaz, A., 350, 354. — Pestelli, V., siehe Canneri, G. — Phillips, A. H., 342, 343, 344. — Puphal, O., 332, 337 f., 342. — Richet, E., 358. Rinne, F., 350, 351. — Rosický, V., 346. — Russell, A. S., siehe Marckwald, W. — Schaller, W. T., 326, 332, 365 f., siehe auch Heß, F. L. — Schoep, A., 334 f., 354 f., 355, 356. — Schoep, A. und Richet, E., 358. — Shannon, E. V., 326, 334 f., siehe auch Palache, Ch. — Sellner, F., 327. — Spencer, L. J., 327. — Steinkuhler, W., 352. — Steinmetz, H., siehe Laubmann, H. — Stoces, B., 351. — Tschirwinsky, P., 361, 362. — Tyrrel, J. B. und Graham, R. P. D., 346. — Ungemach, H., 327. — Wagner, P. A., 332. — Wakabayashi, Y. und Komada, K., 347. — Walker, T. L., 342, 343, 351. — Walker, T. L. und Parsons, A. L., 343, 344.

XIX. Neue Anlegegoniometer zur Messung, Berechnung und Zeichnung der Kristalle.

Von

Adolf Bär.

(Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Innsbruck 1921.)

(Schluß.)

Inhaltsverzeichnis.

Das Dioptergoniometer.

Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips.

Die Elemente eines Kantenwinkels α (Fig. 35) seien analog wie beim Mikroskopgoniometer zum Teilkreis L zentriert und justiert; die Projektion der Kante K fällt mit dessen Mittelpunkt O zusammen.

Fig. 35 (Draufsicht).

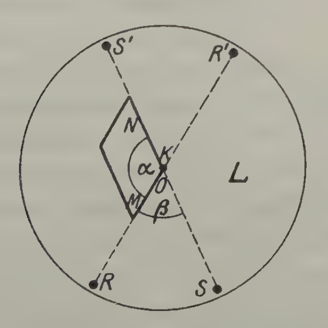
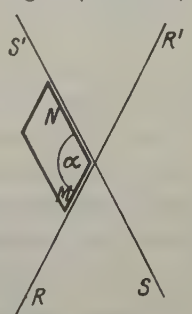


Fig. 36 (Draufsicht).



Die Öffnung der Flächentrassen M und N oder ihrer Verlängerungen OR und OS' ist das Maß für den gesuchten Kantenwinkel α; die Öffnung zwischen OR und OS entspricht der Größe des zugehörigen Supplementwinkels β.

Es handelt sich also darum, die Richtungen der Schenkel *OR* und *OS'*(*OS*) auf dem Limbus *L* festzulegen. Je mehr diese Richtungen als gerade, direkte Verlängerungen der Flächentrassen *M*, *N* instrumentell fixiert werden, um so präziser ist der Kantenwinkel erfaßt. Die Bedingung dieser geradlinigen Verlängerung ist im mathematisch höchsten Maße erfüllt, wenn die Limbusdurchmesser *RR'* und *SS'* als die Trassen von Ebenen gedacht werden, welche Erweiterungen der Flächen *M*, *N* darstellen, also mit diesen zusammenfallen.

Die instrumentelle Fixierung dieser Ebenen im Raume kann rein mechanisch (Fig. 36) wie durch die Anlege- und Ableseschenkel, d. h. durch die Schere der Makroanlegegoniometer oder optisch mittels Visierfäden (Fig. 35) erfolgen. Bei ersterer Art kommt es nicht zu einem völligen Zusammenfallen von Kristallfläche und erweiterter Fläche, sondern zu einer mehr oder weniger genau parallelen Lage.

Durch die optische Erweiterung wird ein Ineinanderaufgehen dieser beiden Flächen, somit die geradlinige Fortsetzung der Schenkel des Kantenwinkels α in idealer Weise erzielt.

Diese optische Vergrößerung einer Fläche kann durch eine Visierebene erfolgen; eine solche ist gegeben durch zwei im Raume zueinander parallele, instrumentell markierte Gerade, in unserem Falle durch die in den Punkten *R*, *R'* bzw. *S*, *S'* zum Teilkreis senkrecht gedachten Geraden.

Je länger die markierte Visierebene in der Visierrichtung ist, je weiter also die Punkte *R* und *R'* bzw. *S* und *S'* voneinander entfernt sind, um so geringer sind die Fehlerquellen beim Visieren. Die Visierebene kann bei fixem Limbus als beweglicher oder bei beweglichem Limbus als fixer Messungs- und Ablesungsschenkel der Goniometerschere fungieren.

Ein Messungsschenkel des gewöhnlichen Anlegegoniometers berührt nur nach seiner Längsrichtung die Kristallfläche vollständig und zwar mechanisch, während sich die Breite der Kontaktfläche auf die Dicke des Metallschenkels reduziert, also fast linear wird. Durch die Visiermessungsschenkel erfolgt dagegen der Kontakt mit der Kristallfläche optisch in jeder Richtung derselben, somit durchaus planimetrisch.

Instrumentelle Ausführung und Handhabung.

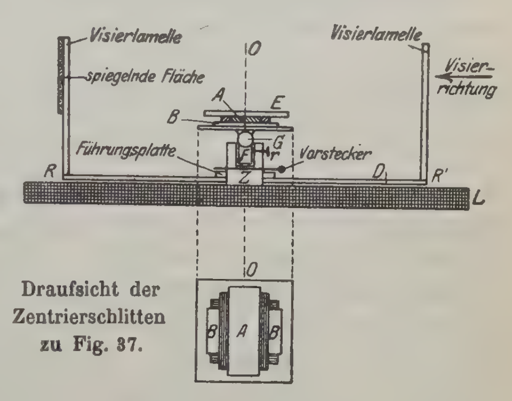
Dioptergoniometer mit beweglicher Visierebene und fixem Limbus.

Die Rolle der Messungs-(Scheren-)ebene übernimmt der Limbus der Bodenplatte des Dioptergoniometers; Scheren- und Limbusebene

sind also nicht getrennt wie in der Regel beim gewöhnlichen Anlegegoniometer.

Ein Limbusdurchmesser, zugleich Scherenschenkel ist durch ein Diopterlineal gegeben; ein solches besteht aus einem um die Limbusachse $O-O$ (Fig. 37) genau zentrisch drehbaren, geraden Lineal, welches auf seinen Enden (R, R') je eine zur Limbusebene senkrechte Visierlamelle trägt. Diese beiden Lamellen sind zueinander parallel und stehen auch auf dem Limbusdurchmesser senkrecht.

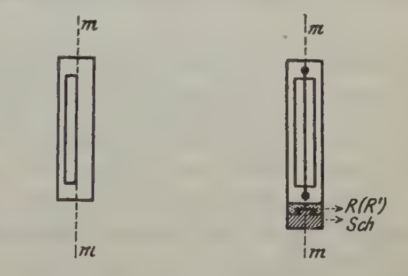
Fig. 37 (Schnitt nach der Visierebene).



Draufsicht der Zentrierschlitten zu Fig. 37.

Eine eventuelle Verschiebung des Diopterlineals an der Achse $O-O$ in vertikaler Richtung wird durch die Führungsplatte und den Vorstecker verhindert. Die genau passende zentrische Drehbarkeit bewirkt im Verein mit dieser Führung, daß das Lineal auch bei kleinen Erschütterungen des Apparates in der ihm jeweils gegebenen Stellung bleibt, dabei doch leicht drehbar ist.

Fig. 38 (Breitseite der Lamelle). Fig. 39 (Breitseite der Lamelle).



Die Mittellinien mm der Visierlamellen (Fig. 38, 39), genau gesagt die Schnittlinien der beiden Lamellenflächen mit ihrer zentrischen Normalebene, die auch auf dem Limbus L senkrecht steht, bezeichnen die Lage der zwei Geraden, welche die Visierebene markieren. Instrumentell kann diese Markierung durch die zentrierten rechten oder linken Ränder von Visierschlitzen (Fig. 38) oder durch Visierfäden (Haare, Metallfäden) ausgeführt werden, die in einer fensterartigen Ausnehmung der Lamellen gespannt sind (Fig. 39). Diese breiteren Öffnungen mit Visierfäden sind zwar etwas komplizierter in der Herstellung, erscheinen aber praktischer, weil sie ein größeres Gesichtsfeld bieten und eine Verwechslung des zentrierten Visierrandes eines Schlitzes vermeiden.

Die Farben der Visierfäden sollen zur Erleichterung des Visierens von den am häufigsten vorkommenden Farben der Kristalle verschieden sein; rot und gelb dürften am ehesten entsprechen.

Eine größere Entfernung der Visierfäden zwecks Erhöhung der instrumentellen Genauigkeit kann erreicht werden:

a) durch ein langes Diopterlineal, also großen Limbusdurchmesser, der gleichzeitig eine genauere Gradeinteilung ermöglicht;

b) durch Einschieben eines Spiegels an der Außenseite einer Lamelle, dessen spiegelnde Fläche gegen die Mitte des Apparates gekehrt ist (Fig. 37). Der Spiegel bildet die einzuvisierende Kristallfläche und die beiden Visierfäden gleichzeitig ab; in seinem Gesichtsfeld kann daher der genaue optische Kontakt dieser Elemente geprüft werden. Die richtig eingestellte Fläche erscheint im Spiegel als Linie, die mit dem Bild der beiden Fäden zusammenfällt.

Auch wegen Anwendung eines Spiegels, der ein größeres Gesichtsfeld voraussetzt, sind Lamellen mit fensterartiger Öffnung und Visierfäden zweckmäßiger. Ein Ersatz der zweiten Lamelle mit Visierfaden durch eine fixe Spiegellamelle mit Ritzlinie ist vorteilhaft, weil diese Linie ein genaueres Visieren ermöglicht und ihre richtige Lage sicherer beibehält als ein Faden; natürlich entfällt dann die Spiegelung des zweiten Fadens.

Der Kristall wird durch einen Träger gehalten (Fig. 37), dessen Tisch E je nach der Größe des Kristalls höher oder tiefer gestellt werden kann; diese Verstellbarkeit in vertikaler Richtung ist jedoch infolge der langen Visierfäden nicht unbedingt nötig. Der Tischfuß F ist in einer fixen Zylinderhülse Z drehbar, um zur Vermeidung größerer Drehungen des Visierlineals eine Kristallfläche ungefähr in die jeweilige Visierebene dieses Lineals bringen zu können. Eine Stellschraube r fixiert den Tischfuß nach Heben oder Senken bzw. Drehen.

Für die Zentrierung und Justierung ist der Tisch E mit dem Tischfuß F durch ein ebenes Kreuzschlittenpaar A, B bzw. ein Kugelgelenk G verbunden.

Der Kristall wird auf dem Tisch mit Wachs oder dgl. derart befestigt, daß die zu messende Kante schon nach dem Augenmaß möglichst senkrecht auf dem Limbus L steht, d. h. mit der Achse des Kristallträgers übereinstimmt; das Auge wird hiefür durch die zum Limbus senkrechten Visierfäden unterstützt. Diese rationelle Fixierung des Kristalls arbeitet der Zentrierung und Justierung wesentlich vor.

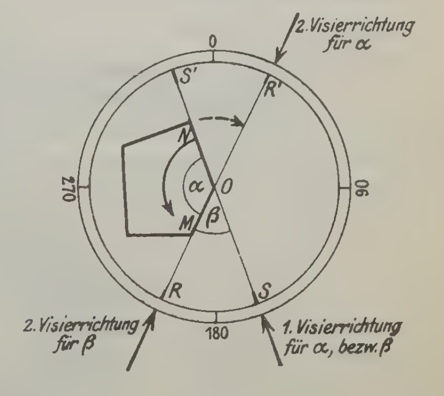
Die einzuvisierende Fläche ist genau zentriert, wenn die Kanten, welche sie mit den anschließenden Kristallflächen bildet, in die Visierebene fallen. Die Meßkante ist richtig zentriert und justiert, wenn

sie mit der gedachten Schnittlinie zweier zueinander senkrechter Visierebenen zusammenfällt; dies wird durch Einvisieren in zwei um 90° verschiedenen Richtungen erreicht. Das Kugelgelenk ermöglicht die für die Einstellung der Kante nötigen Bewegungen.

Nach Durchführung dieser Vorarbeiten bleibt der Kristallträger samt Kristall vollkommen in Ruhe, während z. B. bei den Reflexionsgoniometern Träger mit Kristall gedreht werden muß.

Der Kantenwinkel α wird lediglich durch Einvisieren auf die Kristallflächen M, N (Fig. 40), also durch entsprechendes Drehen des Diopterlineals bestimmt; hiebei vermindert die schon durch die Zentrierung und Justierung bedingte Einstellung auf eine der Flächen die eigentliche Messungsarbeit, so daß nurmehr das Einvisieren auf die zweite Fläche nötig ist.

Fig. 40 (Schnitt nach der Messungsebene).



Für das Ablesen der Stellung der Visierebene d. h. des Diopterlineals ist an einem Ende derselben (R, bzw. S) ein Nonius angebracht, dessen Nullpunkt im Limbusdurchmesser liegt.

Die Differenz der beiden Ablesungen, welche den nacheinander erfolgten Einstellungen des Diopterlineals entsprechen, ergibt den Kantenwinkel α oder dessen Supplementwinkel β, je nachdem die Visierebene durch den Kristall (↘) oder außerhalb desselben (↙) gedreht wird. Praktisch wird man natürlich die kleinere Drehung durchführen.

Statt eines Diopterlineals können auch zwei solche, um die Limbusachse zentrisch drehbare Lineale verwendet werden. Diese Konstruktion ist zwar komplizierter, aber vollkommener; sie bietet gegenüber jener mit einem Lineal den Vorteil, daß die richtige Einstellung jeder der beiden Visierebenen auf die beiden Kristallflächen und damit die Zentrierung sowie Justierung der Kristallkante, weiters die Ablesung der Nonien ohne neuerliche Drehung kontrolliert werden kann.

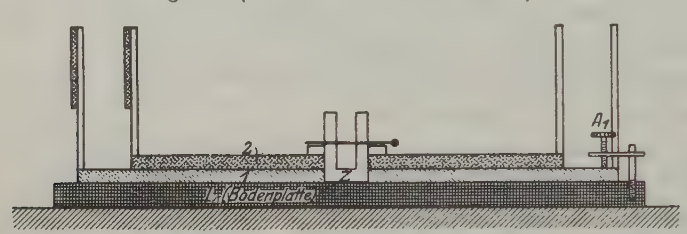
Die beiden Lineale müssen während der Drehung auf der Limbusfläche aufliegen; die dadurch bedingte Beschränkung ihrer Drehung gegeneinander wird aufgehoben durch je einen Schlittenfuß ***Sch*** (Fig. 39, schraffiert), welcher an den Enden R, R' (punktiert) und an der Unter-

seite des oberen, etwas kürzeren Lineals nach Bedarf eingeschoben oder herausgezogen werden kann.

An Stelle der Lineale können auch parallel zum Limbus um dessen Achse zentrisch drehbare Kreisscheiben verwendet werden, auf welchen die Visierlamellen in gleicher Weise angebracht sind (Fig. 41 a, b).

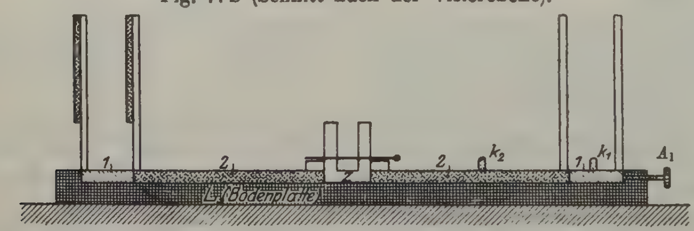
Eine Kreisscheibe ist mit der Limbusfläche während der Drehung stets in ihrer ganzen Ausdehnung in Kontakt, die Visiervorrichtung wird dadurch stabiler, seitliche Neigungen des verhältnismäßig schmalen Diopter-

Fig. 41 a (Schnitt nach der Visierebene).



Für die Drehung sind die Ränder der Scheiben 1, 2 gerieft. Die Schraube A_1 dient zur Arretierung der Scheibe 1; der horizontale Träger dieser Schraube ist nach auswärts drehbar, um bei der Bewegung der Scheibe den Raum für die Visierlamellen frei zu lassen.

Fig. 41 b (Schnitt nach der Visierebene).



Ring 1 (Scheibe 2) können mittels der Knöpfe k_1, k_2 gedreht werden. Die Schraube A_1 dient zur Arretierung des Ringes 1.

lineals, welche sich nach längerem Gebrauch desselben — wenn auch in geringem Maße — ergeben könnten, werden dadurch ausgeschaltet.

Analog wie zwei Diopterlineale können auch zwei Kreisscheiben und zwar übereinander (Fig. 41 a, Scheibe 1, 2) oder ineinander (Fig. 41 b, Ring 1, Scheibe 2) angewendet werden; Scheibe 2 hat natürlich einen etwas geringeren Durchmesser als Scheibe (Ring) 1, da letzterer als Limbus für erstere dienen muß, weiters um das ungehinderte Vorbeidrehen der Visierlamellen der beiden Scheiben aneinander zu gestatten.

Diese Konstruktion vereinigt daher die Vorteile des Dioptergoniometers mit zwei Linealen mit den Vorzügen der Kreisscheiben d. s.

seine Stabilität und unbehinderte Drehung der Visierebene ohne Spezialvorrichtung (Schlittenfüße).

Die notwendige Fixierung der Scheibe 1 als Limbus für Scheibe 2 bedingt eine Arretierungsvorrichtung A_1 (Fig. 41 a, b) für erstere.

Der Kristallträger samt Zentrier- und Justiervorrichtung ist gleich jenem beim Dioptergoniometer mit zwei Linealen konstruiert (Fig. 37).

Handhabung eines doppelten Scheiben-Dioptergoniometers:

Einstellen der Visiervorrichtung der Scheibe 1, Arretieren dieser Scheibe, Einstellen der Visiervorrichtung der Scheibe 2.

Dioptergoniometer mit fixer Visierebene mit beweglichem Limbus.

Wird das Bewegungsverhältnis zwischen Visierebenenschere und Limbus vertauscht, so kann das Dioptergoniometer nach Fig. 42 a, b kon-

Fig. 42 a (Draufsicht).

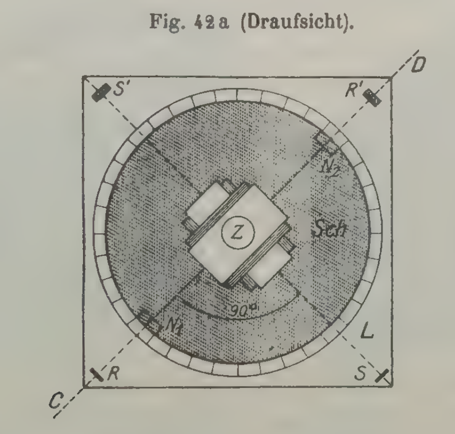
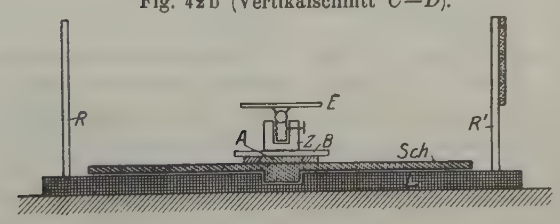


Fig. 42 b (Vertikalschnitt C—D).



struiert werden. Analog wie beim Mikroskopgoniometer das bifixe Fadenkreuz fungiert hier das bifixe Visierebenenkreuz RR'—SS' als Goniometerschere. Es würde auch eine fixe Visierebene genügen, doch erleichtern und beschleunigen zwei unter 90° gekreuzte Visierebenen die Zentrierung, Justierung und deren stetige Kontrolle, weiters die

Messungsarbeit, für welche der Grundsatz gilt, die Scheibe *Sch* mit dem Kristall möglichst wenig zu drehen und stumpfe Winkel schon aus

Fig. 43 a (Schnitt nach der Visierebene).

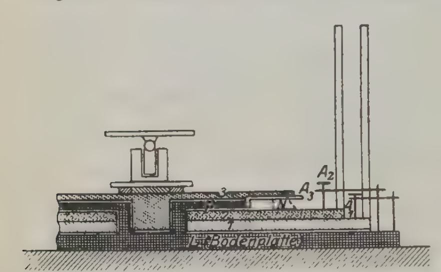


Fig. 44 a (Schnitt nach der Visierebene).

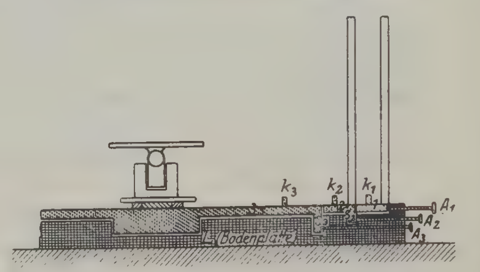


Fig. 43 b (Draufsicht).

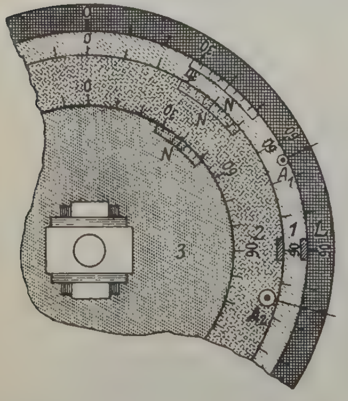
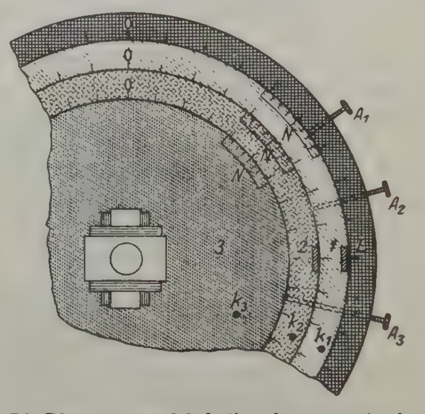


Fig. 44 b (Draufsicht).



Für die Drehung sind die Ränder der Scheiben 1, 2, 3 gerieft. Die Schrauben A_1, A_2 dienen zur Arretierung der Scheiben 1, 2; die horizontalen Träger dieser Schrauben sind nach auswärts drehbar, um bei der Bewegung der Scheiben den Raum für die Visierlamellen frei zu lassen. Scheibe 3 wird zur Arretierung durch einen Schuber A_3 mit der fixen Kreisplatte *p* verbunden.

Die Ringe 1, 2 und Scheibe 3 können mittels der Knöpfe k_1, k_2, k_3 gedreht werden; diese Ringe (Scheibe) werden durch seitliche Schrauben A_1, A_2, A_3 arretiert. Hiezu trägt die Unterfläche des Ringes 2 (der Scheibe 3) einen kreisförmigen Ansatz S_2 (S_3), gegen welchen die Schraube A_2 (A_3) zur Arretierung angedreht wird. Diese Ansätze laufen in entsprechenden Rinnen der Bodenplatte *L* und erhöhen dadurch die Sicherheit der zentrischen Drehung.

rechnerischen Gründen zu vermeiden. Der Messungsvorgang ist jenem beim Mikroskopgoniometer analog.

Die Scheibe *Sch* trägt den Zentrier- und Justierapparat, dessen ebene Kreuzschlitten für die Zentrierung zum Unterschied vom Diopter-

goniometer mit beweglicher Visierebene (Fig. 37) nicht über dem Tischfuß angeordnet sind, sondern direkt auf der Scheibe *Sch* aufliegen, also mechanisch günstiger situiert sind.

Die gleichzeitige Kontrolle der Einstellung und Ablesung für beide Kantenflächen wie bei zwei beweglichen Visierebenen ist hier nicht möglich.

Beim Vergleich der beiden Typen erscheint das Dioptergoniometer mit fixem Limbus und beweglicher Visierebene zweckmäßiger, da bei diesem der zentrierte und justierte Kristall in Ruhe bleibt und die Kontrolle der richtigen Einstellung immer möglich ist.

Die Figuren 43a, b und 44a, b zeigen zwei verschiedene Konstruktionen eines komplexen Scheiben-Dioptergoniometers, bei welchem die Visierebenen beweglich oder als bifixes[1]) Kreuz je nach Bedarf verwendet werden können. Die Scheiben (Ringe) 1 und 2 tragen je ein Visierlamellenpaar. Auf der Scheibe 3 ist der Zentrier- und Justierapparat befestigt wie auf der Scheibe *Sch* beim Dioptergoniometer mit fixem Visierebenenkreuz (Fig. 42a, b).

Von den beiden Typen nach Figuren 43a, b und 44a, b ist der letztere praktischer, da die Stabilität bei der Drehung wegen des niedrigeren Aufbaues im Zentrum größer, die Arretierung der Ringe 1, 2 sowie Scheibe 3 günstiger und die mechanische Herstellung einfacher ist.

Zur Adaptierung für Mikromessungen ist mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der optischen Achsenlage eines Fernrohres das Makrodioptergoniometer mit fixer Visierebene (Fig. 42a, b) am geeignetsten. Als Mikrovisierebene wird zweckmäßig eine Symmetrieebene des bifixen Makro-Visierebenenkreuzes gewählt, welches somit von der Adaptierung unberührt bleibt.

Statt einer Lamelle wird ein horizontales Beobachtungsfernrohr mit einem Stativ auf der Limbusplatte *L* aufmontiert. Die Fernrohrachse muß in der gewählten Visierebene und parallel zur Platte *L* liegen; durch eine Schraube oder ein Zahnrad im Stativ kann diese Achse gehoben oder gesenkt werden.

Das Okular des Fernrohrs enthält einen zum Limbus senkrechten Faden (einstellbar auf deutliches Sehen) analog dem Faden der Visierlamelle beim Makrodioptergoniometer.

Durch ein horizontales Zahnstangengetriebe, ähnlich dem vertikalen bei einem normalen Mikroskop, wird das Fernrohr auf eine Spiegellamelle mit Ritzlinie eingestellt, welche entsprechend seiner optischen Achse auf der Platte *L* fixiert ist.

---

1) Bifix, weil die beiden Ebenen im Winkel (z. B. von 90°) zueinander fixiert sind und das Kreuz als Ganzes nicht drehbar ist.

Die Mikrodimensionen der Kristalle verlangen auch Mikrozentrier- und -Justierbewegungen, daher sind für die ebenen Kreuzschlitten feingängige Schrauben und statt des Kugelgelenks Bogenkreuzschlitten, ähnlich wie bei horizontalen Reflexionsgoniometern, erforderlich. Auch wird die vom Mechaniker O. Behm (Karlsruhe) konstruierte einfachere Zentrier- und Justiervorrichtung entsprechen, welche in sinnreicher Weise die Drehungen einer geklemmten Kugel mit Schiebung und Drehung eines Zylinders derart verbindet, daß jeder dieser Teile des Apparates je eine Bewegungsrichtung für die Zentrierung und Justierung liefert[1]).

Für die zum genauen Einvisieren der Kristallfläche nötige Feinstellung wird die bewegliche Scheibe *Sch* mit einem Mikrometerwerk verbunden, das auf der Limbusplatte L aufmontiert ist.

Bei den Diopterogoniometern mit zwei Visierebenen wird eine Lamelle mit fixem Spiegel, die andere als Fadenlamelle mit ausziehbarem Spiegel gewählt, um bei farblosen oder sehr hell gefärbten Kristallen einen für das Visieren günstigeren Hintergrund anstatt der hellen Spiegelfläche schaffen zu können.

Die Form der Bodenplatte L kann bei allen Typen des Dioptergoniometers vier- oder mehreckig oder kreisförmig sein. Für das Dioptergoniometer mit fixem Visierebenenkreuz (Fig. 42a, b) ist eine viereckige Platte günstiger, weil in der Richtung der Diagonalen derselben eine möglichst lange Visierebene gewonnen wird.

Vom Standpunkt des Mechanikers ist im allgemeinen die Kreisform bei Ausführung in Metall praktischer.

Der mit den verschiedenen Konstruktionsvarietäten erreichbare Grad der Genauigkeit ist nur mit fachmännisch ausgeführten Apparaten feststellbar.

In Poggendorfs Annalen, 71. Band (1848), S. 523, 524 ist im Kapitel »Einige Beobachtungen über Phyllotaxis« von Dr. J. Goldmann ein Divergenzgoniometer besprochen, welches für botanische Zwecke und zwar für die Messungen von Divergenzen der Blattstellungen konstruiert wurde. Dieses Goniometer hat insofern eine, allerdings sehr entfernte Ähnlichkeit mit dem Dioptergoniometer, als die Divergenzen durch Visieren längs eines Stiftes gemessen werden, dessen Spitze auf die einzelnen Ansatzstellen der Blätter gerichtet wird.

Das »Grobgoniometer 1897« von V. Goldschmidt[2]), bei welchem ein Diopterglasrohr zur Beobachtung dient, ist durchaus verschieden kon-

---

1) Die Klemmvorrichtung für die Kugel wäre so zu situieren, daß die Zylinderachse mehr horizontal liegt; das pfannenartige Kristalltischchen am Ende dieser Achse müßte parallel statt senkrecht zu derselben angebracht sein.

2) Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, **29**, 591—594 (1898).

struiert von dem hier vorgeführten Dioptergoniometer; ersteres mißt die sogenannten Positionswinkel mittels eines horizontalen und vertikalen Kreises. Ein Spiegelplättchen wird der Reihe nach auf den Kristallflächen befestigt. Jede dieser künstlich spiegelnden Flächen wird senkrecht zur Achse des Diopterrohres gestellt; diese Achse ist markiert durch ein rot-grünes Signalkreuz am Okularende und durch ein schwarzes Fadenkreuz am Objektivende des Glasrohres. Eine Fläche ist richtig eingestellt, wenn sich das letztere, direkt angeschaute Kreuz mit seinem Spiegelbild und dem des rot-grünen Kreuzes vollkommen deckt.

Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben.

Messung.

Mit dem Dioptergoniometer sind direkt bestimmbar: der wahre Kantenwinkel, dessen Supplementwinkel, bei fixem Visierebenenkreuz auch der

Fig. 45a (Schnitt nach der Messungsebene).

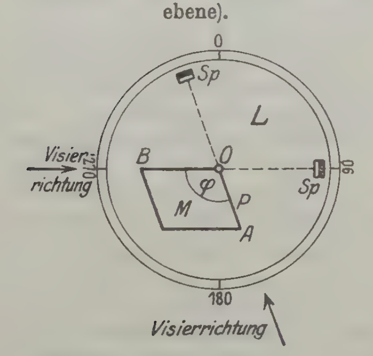
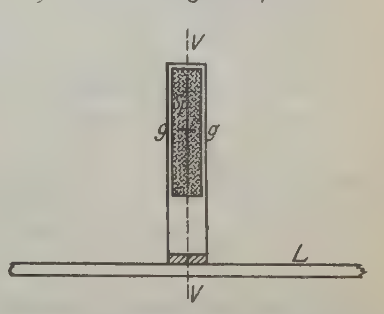
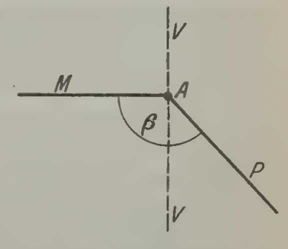


Fig. 45b (Schnitt senkrecht zur Messungsebene).



Komplementwinkel. Der Messungsvorgang ergibt sich aus der früher geschilderten Handhabung des Goniometers.

Fig. 45c (Schnitt senkrecht zur Messungs- u. Visierebene).



Die Verzerrung von Kristallformen ist hiebei ohne Einfluß.

Die direkte Messung eines Luftkantenwinkels, wie sie beim gewöhnlichen Anlegegoniometer möglich ist, begegnet hier denselben Schwierigkeiten wie beim Mikroskop- und Reflexionsgoniometer, da die Zentrierung der gedachten Luftkante wiederholte Einstellkontrollarbeiten erfordert, ohne schließlich doch auf volle Genauigkeit Anspruch erheben zu können.

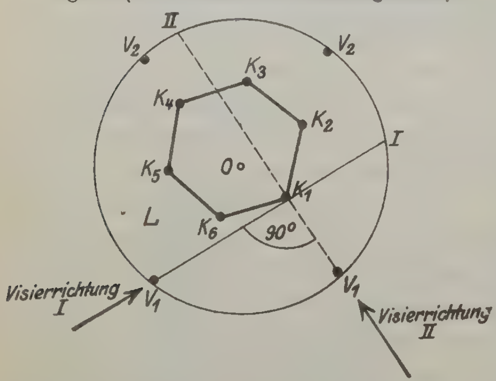
Wenn eine Entkantungs-(Spaltungs-)fläche in der Zone der Flächen der Luftkante liegt, so führt die Berechnung des Luftkantenwinkels aus den beiden direkt meßbaren Kantenwinkeln, welche die Entkantungs-(Spaltungs-)fläche mit den Flächen der Luftkante bildet, einfacher, sicherer und rascher zum Ziel.

Zur Bestimmung eines Flächenwinkels φ (Fig. 45a) ist die betreffende Fläche M parallel zum Limbus L zu stellen und zwar mit Hilfe der zu

letzterem senkrechten Spiegellamelle *Sp* (Fig. 45b) und dem Kristallträger. Auf der Spiegellamelle ist für diesen Zweck eine zum Limbus parallele Linie *g—g* markiert. Zeigt der Spiegel in dieser Linie die Fläche *M* in gerader Fortsetzung, so steht diese senkrecht auf der Lamelle ist daher parallel zum Limbus. Die Messung des Flächenwinkels φ erfolgt dann analog wie jene des Kantenwinkels, nur wird bei ersterem längs Kantenlinien *OA*, *OB* statt längs Flächen visiert.

Bei diesem Visieren z. B. in der Richtung *AO* (Fig. 45a) ist durch die Lage der Visierebene *V—V* (Fig. 45b, c) auch die oft erwünschte Orientierung möglich, ob eine zur Fläche *M* geneigte Fläche *P* mit ersterer einen Kantenwinkel $\beta \gtreqless 90^\circ$ einschließt, je nachdem die Fläche *P* rechts, links oder in der Visierebene liegt. Der Schenkel *AO* des Flächenwinkels φ ist zugleich die Kantenlinie des Kantenwinkels β, welche in Fig. 45c naturgemäß als Punkt *A* erscheint.

Fig. 46 (Schnitt nach der Messungsebene).



Mit den optischen Messungsschenkeln des Dioptergoniometers kann auch die Größe einspringender Kantenwinkel bestimmt werden; der Messungsvorgang ist der gleiche wie bei ausspringenden Winkeln.

Ein Zonenverband wird durch Justierung einer Kante zum Limbus ohne Zentrierung derselben und Prüfung der senkrechten Richtung der übrigen Kanten zum Limbus festgestellt. Hiezu genügt ein Visierfaden V_1 (Fig. 46); sind die Kanten in zwei um ungefähr 90° verschiedenen Visierrichtungen (I, II) parallel zu diesem Faden, so sind sie untereinander parallel. Der Gegenfaden V_2 ist zu diesem Visieren lediglich zwecks Justierung nicht nötig, es kann also exzentrisch visiert werden. Hiebei erweisen sich die Dioptergoniometer mit zwei Visierebenen als vorteilhaft, weil einerseits bei fixen Visierebenen der Kreuzungswinkel von 90° unmittelbar instrumentell gegeben ist, anderseits zwei bewegliche Visierebenen die Abschätzung dieses Winkels erleichtern.

Hinsichtlich Größe der meßbaren losen oder aufgewachsenen Kristalle werden sich für das Makro-Dioptergoniometer dieselben Grenzen wie für sonstige Makro-Anlegegoniometer ergeben. Die Kristallflächen können matt oder glänzend sein, da das Messungsprinzip keine Reflexwirkungen derselben benötigt; der Mangel an Reflexen bei matten oder mattgemachten Kristallflächen ist für das genaue Visieren sogar günstiger.

Berechnung.

In jenen Fällen, in welchen zur Gewinnung eines rationellen Rechnungsdreiecks speziell eine Halbierung des gemessenen Winkels nötig ist, kann durch Einstellung der Visierebene auf den halben gemessenen Winkel

geprüft werden, ob die Visierrichtung mit einem rationellen Kristallelement zusammenfällt; der Kristall wird durch die Visierebene gleichsam optisch durchschnitten.

Zeichnung.

Für die direkte graphische Darstellung der Kantenwinkel ohne Ablesung und ohne Transporteur kommen nur Dioptergoniometer mit beweglicher Visierebene und Lineal (nicht Scheibe) in Betracht. Eine der beiden Längskanten des Diopterlineals wird als Leitlinie für die graphische Markierung der Schenkelrichtungen auf einem Zeichenblatt verwendet, das zwischen Limbus und Lineal gelegt wird; eine weitere instrumentelle Ergänzung ist nicht nötig[1]). Führungsplatte und Vorstecker (Fig. 37) gestatten das Abheben des Lineals von seiner Achse, um das in der Mitte durchlochte Zeichenblatt auflegen zu können. Die markierten Schenkelrichtungen werden nach Abnahme des Blattes zur zusammenfassenden Zeichnung des betreffenden Kristalldurchschnittes oder der ebenen Projektion mittels Parallelverschiebung verwendet[2]).

Für die Exaktheit der graphischen Darstellung der gemessenen Winkel ist Bedingung, daß die Längskanten des Lineals instrumentell genau parallel zur Trasse der zentrischen Visierebene sind. Diese Parallelität kann mit dem Diopterlineal selbst geprüft werden; sie ist vorhanden, wenn bei zwei um 180° verschiedenen Einstellungen des Nonius die graphisch fixierten Richtungen der Längskanten zusammenfallen oder mindestens zueinander parallel sind.

Das Spiegelgoniometer.

Entwicklung des mathematisch-kristallographischen Konstruktionsprinzips.

Nach dem bekannten Gesetze der Reflexion wird der auf eine Spiegelfläche S (Fig. 47) senkrecht auffallende Lichtstrahl K in gleicher Richtung zurückgeworfen.

Eine zur Spiegelfläche senkrecht gerichtete Gerade, in unserem Falle die Kantenlinie $\boldsymbol{K}$ eines Kristallwinkels α erscheint daher im Spiegel in gerader Fortsetzung; ebenso zeigen sich die Flächen $\boldsymbol{R}$, $\boldsymbol{P}$ des Kantenwinkels gleichsam in ihrer Ebene fortgesetzt im Spiegel, wenn sie auf demselben senkrecht stehen.

Umgekehrt: Erscheinen entweder die Kantenlinie oder die beiden Kantenflächen im Spiegel nicht aus ihrer Richtung abgelenkt, nicht abgebogen oder — wie man gewöhnlich sagt — nicht »gebrochen«, so stehen Kante bzw. Flächen auf der Spiegelebene S senkrecht, in allen anderen Fällen schief.

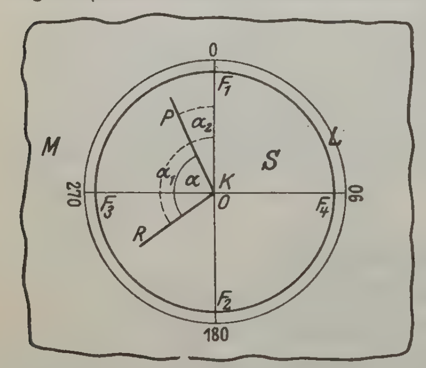
1) Ein Markierschlitz oder zwei federnde Markiernadeln am Diopterlineal in der Richtung der Trasse der zentrischen Visierebene komplizieren die Herstellung des Instrumentes und sind für die Zeichnungsarbeit weniger praktisch.

2) Die Darstellung auf einem exzentrisch fixierten Zeichenblatt durch Parallelverschiebung mit zwei Zeichnungsdreiecken längs des Diopterlineals wäre umständlich und unsicher.

Es liegt der Gedanke nahe, diese optische Gesetzmäßigkeit für Zwecke der Kristallmessung auszunützen; durch Verwendung der Spiegelebene S als Messungsebene M werden diese und die Elemente (K, R, P) des Kristallwinkels in das für eine exakte Messung nötige Verhältnis zueinander gebracht, also richtig justiert. Hiedurch erhalten wir in der als Projektionsebene fungierenden Spiegelebene infolge senkrechter Projektion die Bilder dieser Elemente in der für die Messung nötigen Form und gegenseitigen Lage; die Kristallflächen erscheinen als mathematische Linien (R, P), die Kristallkante als Punkt (K).

Diese optische Projektion ermöglicht den Vergleich der Lage jedes solchen Linienbildes einer Kristallfläche mit einer Richtung F_1F_2, die in der Spiegelebene als Projektionsebene analog einem Faden eines Fadenkreuzes mechanisch fixiert, also bekannt ist. Der Vergleich zwischen Linienbild — z. B. Trasse der Fläche R — und dieser bestimmten Richtung ergibt den Grad der gegenseitigen Abweichung in der Projektionsebene, d. i. das Maß des Winkels α_1, dessen einer Schenkel die optische Flächentrasse R, dessen anderer Schenkel die in der Spiegelebene fixierte Richtung KF_1 ist.

Fig. 47 (Schnitt nach der Messungsebene).



Die Größe dieses Maßes kann durch Drehung des einen Schenkels um den Scheitel des Winkels α_1 bis zur Deck- oder Parallelstellung mit dem anderen Schenkel ermittelt werden, wobei es gleichgültig ist, ob der eine oder der andere Schenkel fix bleibt.

Lassen wir zweckmäßigerweise das Spiegelbild der richtig justierten Elemente des Kantenwinkels α in Ruhe und bringen wir die in der Spiegelebene S mechanisch fixierte Richtung F_1F_2 durch Drehung nacheinander in parallele Stellung zu den Linienbildern P, R der beiden Kristallflächen, also zu den Schenkeln des gesuchten Kantenwinkels α, so ist die Differenz zwischen den beiden Drehungsgrößen (α_1—α_2) das Maß des wahren Kantenwinkels α[1]).

Für die Herstellung dieses optischen Kontaktes genügt somit ein beweglicher Scherenschenkel F_1F_2 von stets bekannter Richtung,

1) Ein Meßapparat, bei welchem der Spiegel fix bleibt und der Kristall gedreht wird, ist nicht möglich, da der Teilkreis den Spiegel verdecken würde, außerdem die Konstruktion des Kristallträgers sehr kompliziert wäre.

der in der Spiegel-(Messungs-)ebene liegt. Fällt dieser Schenkel mit einem Durchmesser eines fixen Limbus L zusammen, auf dem der Spiegel S parallel und zentrisch drehbar ist, so kann die Schenkelrichtung jederzeit am Teilkreis abgelesen werden.

Diese Messungsart beruht auf der Gleichheit von Winkeln, deren Schenkel parallel sind; für ihre Richtigkeit ist natürlich Bedingung, daß Drehungsachse des beweglichen Scherenschenkels, also Scherenachse, dann Limbusachse und Kante des Kristallwinkels in eine Gerade zusammenfallen, daß der Projektionspunkt K der zur Spiegelfläche senkrecht gerichteten Kante sich mit dem Mittelpunkt O des Limbus vollkommen deckt, d. h. die Kante genau zentriert ist.

Für die Zentrierung muß der Punkt O auf dem in der Spiegelfläche markierten Limbusdurchmesser F_1F_2 sichtbar sein. Dies kann am besten durch mechanische Fixierung eines zweiten Durchmessers F_3F_4 auf der Spiegelfläche S erfolgen, welcher den Durchmesser F_1F_2 kreuzt; der Kreuzungspunkt O dieser Durchmesser stellt den auf mechanischem Weg überhaupt erreichbar kleinsten, dabei gut sichtbaren Punkt dar. Der zweite Durchmesser bietet auch den geometrischen Vorteil der abgekürzten Messung.

Für die Messung ist die senkrechte Lage der beiden Durchmesser zueinander, also ein Spiegelfadenkreuz zweckmäßig, ähnlich dem Okularfadenkreuz des Mikroskopgoniometers, bei welchem das gleiche Messungsprinzip, jedoch nicht der Spiegel für Zwecke der Justierung und Zentrierung, angewendet ist.

Die Rollen der Messungs- und Ablesungsschenkel sind beim Spiegelfadenkreuz in gleicher Weise verteilt wie beim Okularfadenkreuz; während jedoch letzteres als bifixe[1]) Schere funktioniert, ist ersteres nur durch den Winkel von 90° zwischen den beiden Fäden, nicht als ganzes Kreuz fix, also eine monofixe[2]) Schere.

Das Konstruktionsprinzip des Spiegelgoniometers entspricht somit im allgemeinen jenem eines Mikroskopgoniometers mit vertikal oder horizontal gestelltem Objekttisch, der jedoch außer dem Limbus einen drehbaren Spiegel mit einem Fadenkreuz trägt.

Instrumentelle Ausführung und Handhabung.

Der Spiegel (Amalgamspiegel) und mit ihm der Limbus kann wie der Teilkreis bei den verschiedenen Typen der Reflexionsgoniometer

1) Bifix, weil die beiden Fäden im Winkel (z. B. von 90°) zueinander fixiert sind und das Fadenkreuz als Ganzes nicht drehbar ist.

2) Monofix, weil nur die beiden Fäden im Winkel (z. B. von 90°) zueinander fixiert sind, während das Fadenkreuz als Ganzes drehbar ist.

horizontal oder vertikal situiert werden, so daß auch die Spiegelgoniometer wie die Reflexionsgoniometer in horizontale und vertikale unterschieden werden können.

Da beim Spiegelgoniometer das Gesichtsfeld zwischen Kristall und Spiegel frei sein muß, wird man dem Spiegel jene Lage geben, welche mit Rücksicht auf den Kristallträger samt Zentrier- und Justier-

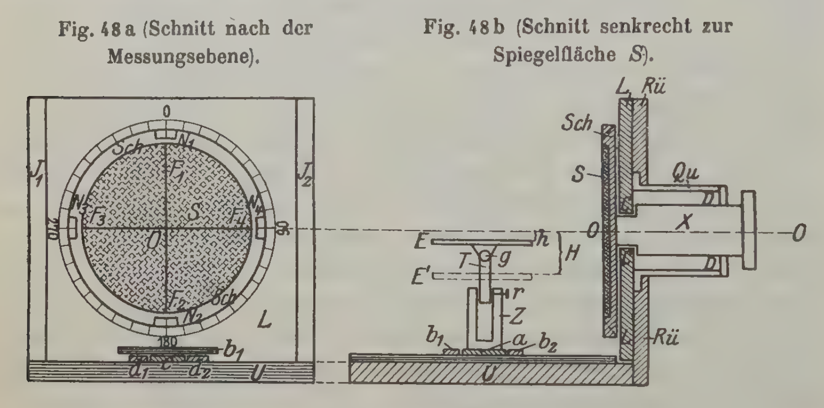
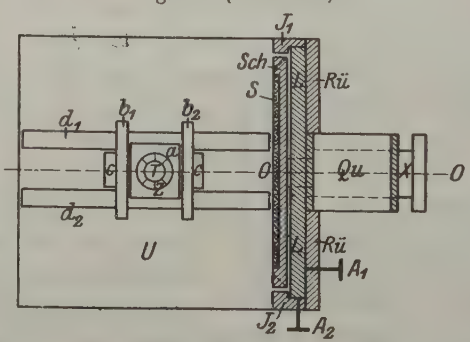


Fig. 48a (Schnitt nach der Messungsebene).

Fig. 48b (Schnitt senkrecht zur Spiegelfläche S).

Fig. 48c (Draufsicht).



Zu Fig. 48b, c: Damit sich die Achse X nicht nach vorne, d. i. senkrecht zur Platte L verschieben kann, greift sie zapfenartig durch letztere zur Scheibe Sch durch; diese Form der Achse X gibt der Scheibe Sch eine sichere, biplane Führung beiderseits der Platte L.

vorrichtung zweckmäßiger ist. Die Vorteile einer vertikalen Anordnung dieses ganzen Apparates sind die gleichen wie beim Reflexionsgoniometer mit horizontalem Limbus: Günstige Wirkung der Schwerkraft in ihrer vollen Intensität einerseits auf die Fixierung des Kristalls mit Wachs auf der horizontalen Tischplatte, anderseits auf die Erhaltung der Rechtwinkligkeit zwischen Kristallträgerachse und Bodenplatte, indem eine Deformation (Biegung) dieser Achse und eine Depression (Änderung des rechten Winkels) vermieden wird.

Diese Vorteile können für das Spiegelgoniometer durch Vertikalstellung des Spiegels ausgenützt, dadurch auch schwere, große Kristalle gemessen werden.

Achse des Kristallträgers und Spiegel samt Limbus werden also zweckmäßig vertikal situiert, während beim horizontalen Reflexionsgoniometer nur die Kristallträgerachse vertikal, der Limbus horizontal ist.

Der Verfasser hat wohl zwei praktisch ausführbare Arten eines horizontalen Kristallträgerapparates entworfen, jedoch von einer Schilderung derselben wegen ihrer in der Herstellung wie im Gebrauch sehr komplizierten Konstruktion abgesehen.

Das Spiegelgoniometer mit vertikalem Spiegel und Limbus (Fig. 48 a, b, c) ist daher vorzuziehen.

Die Goniometerschere ist instrumentell in zwei zueinander senkrechte Limbusdurchmesser ($F_1 F_2$, $F_3 F_4$) metamorphosiert; diese können durch zwei auf die Spiegelfläche gespannte Fäden (Haare) oder mit Farbe gezeichnete Linien, noch besser durch feine Ritzlinien mechanisch dargestellt werden.

Der Spiegel S wird auf einer Kreisscheibe **Sch** befestigt oder zweckmäßiger in dieselbe unverrückbar so eingelassen, daß spiegelnde Fläche und Vorderfläche der Kreisscheibe in einer Ebene liegen.

Der Umriß des Spiegels kann auch rechteckig sein, doch erscheint bei metallener Kreisscheibe ein konzentrischer Spiegel aus praktischen Herstellungs- und Schönheitsgründen entsprechender.

An der Kreisscheibe sind zwei Paare von diametralen Nonien (N_1, N_2; N_3, N_4) derart angebracht, daß die Verbindungslinie der Nullstriche je eines Nonienpaares mit einer Ritzlinie $F_1 F_2$ bzw. $F_3 F_4$ zusammenfällt. Diese Nonien ermöglichen doppelte Ablesung, dadurch Paralysierung von eventuellen Exzentrizitätsfehlern.

Die Kreisscheibe mit dem Spiegel ist auf einer fixen, viereckigen Limbusplatte L zentrisch drehbar, auf welcher die Gradeinteilung von 0—360° angebracht ist.

Als zentrisches Lager für die Drehungsachse X der Kreisscheibe *Sch* fungiert einerseits eine kreisförmige, entsprechend gut passende Ausnehmung CC in der Limbusplatte L, anderseits eine ähnliche Ausnehmung DD in einer Lamelle **Qu**, welche auf der Rückseite der Platte L aufmontiert ist.

Das Halten des Kristalls erfolgt durch einen Tisch E, auf dem der Kristall mit Wachs schon nach dem Augenmaß derart befestigt wird, daß die Kante des zu messenden Winkels möglichst senkrecht zur Spiegelfläche steht.

Der ganze Kristallträgerapparat (Fig. 48b, c) ruht auf einer annähernd horizontalen Bodenplatte U, mit welcher der Spiegel-Limbusapparat rechtwinkelig verbunden ist. Die genaue Erhaltung dieser Rechtwinkeligkeit ist nicht unbedingt erforderlich, da der

Grad ihrer Genauigkeit nicht die Justierung beeinflußt, denn für die Richtigkeit der letzteren sorgt die optische Gesetzmäßigkeit der Spiegelreflexion.

Immerhin ist die Rechtwinkeligkeit zwischen Bodenplatte und Spiegel-Limbusapparat erwünscht, um am Trägerapparat nicht zu große Einstellbewegungen machen zu müssen.

Die Minimalhöhe des letzteren Apparates muß so groß sein, daß bei ausgezogenem zylindrischen Tischfuß T die Oberfläche des Kristalltisches E fast in gleiche Höhe (h, Fig. 48 b) mit dem Kreuzungspunkt O der Ritzlinien $F_1 F_2$, $F_3 F_4$ kommt, um auch die Kanten kleiner Kristalle zentrieren zu können. Wäre der Tischfuß nicht ausziehbar, so müßte in diesem Falle der Spiegel nach abwärts verschiebbar sein.

Für die Messung von Kristallen, welche größer sind als die Höhendifferenz H (Fig. 48 b) zwischen Niveau E' des Tisches $\boldsymbol{E}$ bei völlig eingeschobenem Tischfuß T und dem Kreuzungspunkt O, könnte der Tisch E durch einen schraubenförmigen Fuß gehoben und gesenkt werden, dessen Schraubenkopf aber unter die Bodenplatte $\boldsymbol{U}$ reichen müßte. Dies würde eine bedeutende mechanische Komplikation zur Folge haben, um auch die für die Zentrierung nötigen Bewegungen rechts—links und vorn — rückwärts ausführen zu können. Die Einrichtungen für diese Schlittenbewegungen sowie für die Justierung müßten am oberen Ende des Tischfußes T angebracht, die Bodenplatte U auf einen Dreifuß gestellt werden.

Zur einfacheren konstruktiven Abhilfe wird der Kreuzungspunkt O, daher die Spiegelscheibe *Sch* samt der nicht drehbaren Limbusplatte $\boldsymbol{L}$ heb- und senkbar eingerichtet. Dies wird erreicht durch eine zur Platte L parallele Rückenplatte ***Rü*** (Fig. 48 b, c), an welcher seitliche Leisten $\boldsymbol{J}_1$, $\boldsymbol{J}_2$ (Fig. 48 a, c) mit einem der Stärke der Platte L entsprechenden Falz angebracht sind.

Für die Bewegungsmöglichkeit der als Achsenlager dienenden Lamelle ***Qu*** erhält die Rückenplatte einen vertikalen Einschnitt von gleicher Breite wie die Lamelle *Qu*.

Entfernung und Dimensionierung der Falzleisten J_1, J_2 erfolgt derart, daß die Bewegung der Platte L eine genau passende ist, d. h. daß die Platte in jeder Stellung ohne weitere spezielle Vorrichtung stehen bleibt; dies ist Sache einer präzisen mechanischen Ausführung. Die Platte L kann auch durch eine Arretierungsschraube A_1 oder A_2 (Fig. 48 c) sicher fixiert werden.

Ausziehbarkeit des Tischfußes T und Verschiebbarkeit der Spiegelscheibe *Sch* ergänzen sich.

Für die Zentrierung der Kante auf den Kreuzungspunkt O muß

der Kristalltisch E gehoben bzw. gesenkt und in der Richtung rechts — links[1]) verschoben werden können.

Für erstere Bewegung ist der zur Bodenplatte U senkrechte, zylindrische Tischfuß T in einer Zylinderhülse Z vertikal beweglich und durch eine seitliche Schraube r nach Bedarf feststellbar.

Für die zweite Bewegung ist die Zylinderhülse Z senkrecht auf einem horizontalen Schlitten a befestigt, welcher zwischen 2 Schlittenbacken b_1, b_2, rechts — links[1]) verschoben werden kann. Diese Schlittenbacken sind mit einem ebenfalls horizontalen, jedoch senkrecht zu ihnen gerichteten Schlitten c verbunden, welcher zwischen 2 auf der Bodenplatte U befestigten Schlittenbacken d_1, d_2 vorn — rückwärts[1]), also senkrecht zum Spiegel-Limbusapparat bewegt werden kann. Diese Bewegungsmöglichkeit erleichtert das Einstellen des Kristalls je nach seiner Größe und der speziellen Beschaffenheit des messenden Auges.

Das Kugelgelenk g, durch welches der in der Zylinderhülse Z drehbare Tischfuß T an seinem oberen Ende mit dem Tisch E verbunden ist, dient zur Justierung der zentrierten Kante K (Fig. 47).

Für Mikromessungen wären folgende Ergänzungen bzw. Modifikationen nötig:

Ein Fernrohr, welches lediglich Vergrößerungszwecken dienen soll, wäre in einem Stativ auf der Bodenplatte U vor dem Kristallträger derart anzubringen, daß seine optische Achse mit der Drehungsachse O—O des Limbus L, also auch mit dem Kreuzungspunkt O der Ritzlinien zusammenfällt.

Die Vergrößerung soll wegen Abnahme der Lichtstärke des Bildes nicht zu stark sein. Ein Fadenkreuz im Okular ist nicht nötig, würde im Gegenteil stören.

Zur Einstellung für deutliches Sehen soll das Fernrohr im Stativ durch ein Zahnstangengetriebe in der Richtung der optischen Achse verschiebbar sein, wie bei einem horizontal gelegten Mikroskop.

Den Mikrodimensionen entsprechend müßten die beim Makro-Spiegelgoniometer von Hand aus bewirkten Zentrier- und Justierbewegungen mittels feiner Schrauben durchgeführt werden. Solche Schrauben wären ähnlich wie bei den ebenen Kreuzschlitten eines horizontalen Reflexionsgoniometers in den Schlitten a und c (Fig. 48c) anzubringen. Das Kugelgelenk g (Fig. 48b) wäre durch Bogenkreuzschlitten zu ersetzen.

Auch die im Kapitel über das Dioptergoniometer (S. 378, 1. Absatz) erwähnte einfachere, vom Mechaniker O. Behm (Karlsruhe) konstruierte

[1]) Rechts — links, vorn — rückwärts bezieht sich immer auf die Ansicht nach Fig. 48a.

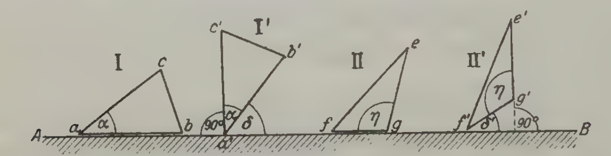
Zentrier- und Justiervorrichtung wird bis zu einem gewissen Grade entsprechen.

Zur einfacheren Adaptierung des Spiegelgoniometers für Mikromessungen wird auf dem hiezu etwas verlängerten Schlitten c ein Stativ montiert, in welchem eine Lupe analog einer Zentrierlupe beim Reflexionsgoniometer vor den Kristalltisch aufgedreht oder durch Seitendrehung aus dem Gesichtsfeld ausgeschaltet wird.

Für besonders exakte Herstellung des optischen Kontaktes der Ritzlinien $F_1 F_2$, $F_3 F_4$ mit dem Bilde der Kristallwinkelelemente kann beim Mikro- und Makro-Spiegelgoniometer die Drehungsachse X der Spiegelscheibe *Sch* für grobe und feine Bewegung eingerichtet werden.

Das hier besprochene Spiegelgoniometer ist, wie schon im Vorwort erwähnt wurde, nicht zu verwechseln mit dem »Spiegelgoniometer«, welches von V. Goldschmidt in der »Zeitschrift für Kristallographie«, **29**, 5/6, 589ff. (1898), im Kapitel »Über Grob-Goniometer« beschrieben wurde.

Fig. 49 (Schnitte nach der Messungsebene).



Letzteres Goniometer beruht auf dem Messungsprinzip der Reflexionsgoniometer, wobei auf nicht spiegelnden Kristallflächen kleine Spiegelplättchen befestigt werden.

In »Gilberts Annalen der Physik«, **71**, 1—6 (1822), ist von A. Baumgartner unter dem Titel »Ein neues Reflexionsgoniometer« eine Konstruktion beschrieben, welche die Gesetzmäßigkeit der Lichtreflexion durch einen Planspiegel (Amalgamspiegel) in folgender Weise zur Messung von Kristallwinkeln auswertet (auszugsweise der betreffenden Beschreibung entnommen).

Messungsprinzip: Eine Fläche und ihr Bild in einem Planspiegel erscheinen in einer und derselben Ebene, wenn erstere auf dem Spiegel senkrecht steht.

Es sei AB (Fig. 49) die Oberfläche eines Planspiegels, $a\,b\,c$ der Querschnitt eines dreiseitigen Prismas mit spitzen Kantenwinkeln.

Zur Messung z B. des Winkels α wird das Prisma mit der Fläche $a\,b$ auf den Spiegel gelegt (Lage I) und um die Kante a soweit gedreht, bis die Fläche $a\,c$ und ihr Bild in der gleichen Ebene liegen (Lage I′ des Querschnittes $a'\,b'\,c'$); sodann ist $\sphericalangle\, \alpha = 90^\circ - \sphericalangle\, \delta$. Hätte das Prisma einen stumpfen Winkel η (Querschnitt $e\,f\,g$), so wird dasselbe mit einer zu diesem Winkel gehörigen Kantenfläche, z. B. $f\,g$, auf den Spiegel gelegt (Lage II) und um die Kante f gedreht, bis die früher erwähnte Bedingung für die Fläche $e\,g$ erfüllt ist (Lage II′ des Querschnittes $e'\,f'\,g'$). Aus der Lage II′ ergibt sich $\sphericalangle\, \eta = 90^\circ + \sphericalangle\, \delta$.

In beiden Fällen (I, II) ist die Größe des Kantenwinkels bestimmt, wenn ∢ δ bzw. δ' bekannt ist, d. h. jener Winkel, um welchen der Kristall gedreht werden muß, damit die in der Ausgangslage des Kristalls nicht mit dem Spiegel in Kontakt befindliche Kantenfläche und ihr Spiegelbild in einer Ebene liegen.

Von einer Wiedergabe der für diese Drehung nötigen, ziemlich komplizierten Detailkonstruktion dieses Goniometers kann hier abgesehen werden, da es sich in erster Linie um den Vergleich der Messungsprinzipien handelt.

Beim Goniometer von A. Baumgartner ist die durch die Spiegelreflexion gegebene optische Gesetzmäßigkeit direkt für die Messung der Winkelgröße ausgenützt; als Messungs-(Kontakt-)schenkel fungiert einerseits die Spiegelfläche selbst, anderseits die zu dieser senkrechte, zur Kantenlinie parallele Ebene; es erfolgt also teils ein mechanischer Kontakt einer reellen Kristallfläche mit einer reellen Spiegelfläche, teils ein optischer Kontakt mit einer ideellen, konstanten Orientierungsfläche. Die Kantenlinie selbst muß parallel zur Spiegelfläche gerichtet sein.

Das jetzt konstruierte Spiegelgoniometer verwertet die eindeutigen Erscheinungen der Lichtreflexion durch einen Spiegel lediglich für Zwecke einer genauen Justierung. Die Kantenlinie wird nicht parallel, sondern senkrecht zur Spiegelfläche gerichtet, der Kristall selbst bleibt in Ruhe, dagegen wird der Spiegel gedreht. Hier ist die Spiegelebene zugleich Messungsebene, während beim Goniometer von A. Baumgartner eine zum Spiegel und naturgemäß zur Kantenlinie senkrechte Fläche als Messungsebene fungiert.

Bei letzterem Goniometer ist die Konstruktion des Kristallträgers und Fixierung des Kristalls sowie die Justierung und Zentrierung kompliziert.

Anwendung für die Lösung kristallometrischer Aufgaben.

Das Spiegelgoniometer ermöglicht die gleiche Variation der Messungsarten wie das Mikroskopgoniometer mit seinem Fadenkreuz, d. h. die Bestimmung des wahren Kantenwinkels (gleichgültig ob aus- oder einspringend), seines Supplementwinkels (Supplementierung) oder des Komplementwinkels (Subtrahierung, Komplementierung), je nach dem Balken des rechtwinkligen Ritzlinienkreuzes, den wir auf die Linienbilder der Kantenflächen einstellen.

Diese Messungsarten werden als bekannt vorausgesetzt; ihr Ziel ist, möglichst wenig von 360° zu drehen und schon durch die Messung das Rechnungsdreieck zu verkleinern. d. h möglichst spitze Winkel für dasselbe zu gewinnen. Aus diesen Gründen wurde auch das Ritzlinienkreuz rechtwinklig wie das Fadenkreuz des Mikroskopgoniometers gewählt.

Diese Winkelbestimmungen können mit dem Spiegelgoniometer bei losen und aufgewachsenen Kristallen vorgenommen werden.

Für die Messung von Luftkanten bestehen die beim Dioptergoniometer auf Seite 379, 2. Absatz von unten, erwähnten Schwierigkeiten.

Flächenwinkel können mit dem Spiegelgoniometer nicht gemessen werden, mit Ausnahme von Flächen, welche senkrecht zu einer Kante stehen; dann ist diese Fläche aber zugleich Messungsebene, so daß sich Flächen- und Kantenwinkel decken.

Der Zonenverband ist konstatierbar; ist eine Kante justiert, ohne daß sie auf den Punkt O zentriert sein muß, so gehören alle Flächen und Kanten, welche im Spiegel gerade fortgesetzt erscheinen, zu einer Zone, denn die Kanten stehen dann alle senkrecht auf der Spiegelfläche, sind daher zueinander parallel.

Der Kristall muß hiefür natürlich auf dem Tisch des Trägers etwas durch Wachs erhöht so fixiert sein, daß er nur mit einer Fläche auf dem Wachs aufruht, die Kanten selbst frei sind (Wachs Tisch E). Die Isokonvergenz von Gürtelflächen sowie der Gürtelwinkel können nicht bestimmt werden. Polkantenwinkel können wohl gemessen werden, aber die Gürtelachse kann nicht senkrecht zum Spiegel gestellt werden, weil der übrige Teil des Kristalls das Bild im Spiegel verdecken würde.

Während die Anwendung des Reflexionsgoniometers spiegelnde Kristallflächen voraussetzt, sind für das Spiegelgoniometer glanzlose Flächen vorteilhafter, weil diese die Einstellarbeit des Auges nicht stören. Glänzende Flächen kann man mit einem feinen Pulver bestäuben, wie es Hirschwald zur Erzielung einer genauen mikroskopischen Einstellung beim Gebrauch des Mikroskopgoniometers empfiehlt (Leiss: Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess, Seite 111, 112).

Nebenbei ist mit dem Spiegelgoniometer die exakte Erläuterung der Symmetrieanlage der Kristallformen durch Betrachtung der Gegenformen möglich. Für die hierzu nötige orientierte Spiegelung ist auf dem oberen und seitlichen Rande der Zylinderhülse Z (Fig. 48 b, c) eine einfache Gradeinteilung, auf der Mantelfläche des Tischfußes T eine entsprechende Marke angebracht.

Beispiel: Durch Justierung einer Kante eines Tetraeders zum Spiegel S wird die »e«-Achse senkrecht zu diesem gestellt. Eine Drehung des Tischfußes um 45° z. B. im Sinne des Uhrzeigers richtet die »a«-Achse als Inversionsachse senkrecht zum Spiegel, welcher nun $-\frac{O}{2}$ zeigt, während das Tetraeder auf dem Kristalltisch die Lage von $+\frac{O}{2}$ hat. Bei entgegengesetzter Drehung erscheint im Spiegel $+\frac{O}{2}$, auf dem Tisch ist $-\frac{O}{2}$. Zeigt der Spiegel die Fortsetzung des Tetraeders, so ist er selbst Symmetrieebene; wenn er aber ein gekreuztes Tetraeder spiegelt, ist er Inversions- oder mindestens Neustellungsebene.

Schlußwort.

Die wesentlichen Merkmale der in dieser Abhandlung gebrachten Neuerungen auf dem Gebiete der Anlegegoniometer sind in der »Tabelle zum Schlußwort« übersichtlich und vergleichend zusammengefaßt. Der Aufbau der Tabelle entspricht jenen systematischen Einteilungsgründen, welche für die Goniometer überhaupt gelten.

Das Streben nach neuen, praktischen Modifikationen des Anlegeprinzips führte zu sechs verschiedenen Goniometertypen; für jeden Typus — ausgenommen das Flächen- und Spiegelgoniometer — sind mehrere zweckmäßige Konstruktionsvarietäten möglich.

Das Lineargoniometer mißt mit linearen, die übrigen Goniometer messen mit angularen Dimensionen.

Das Messungsprinzip stützt sich beim Lineargoniometer auf die Ähnlichkeit von rechtwinkligen Dreiecken mit parallelen Seiten, beim Lotgoniometer auf die Gleichheit von Winkeln infolge Normalität der Schenkel, die übrigen Goniometer messen auf Grund der Gleichheit von Winkeln mit parallelen Schenkeln.

Der Kontakt ist beim Linear-, Flächen-, Lot- und Libellengoniometer mechanisch, beim Diopter- und Spiegelgoniometer optisch und zwar durchaus planimetrisch beim Flächen-, Lot-, Libellen- und Dioptergoniometer, teils linear, teils planimetrisch beim Lineargoniometer, rein linear beim Spiegelgoniometer.

Bei allen Apparaten sind Schere und Limbus vereinigt; dadurch wird die Prüfung des Kontaktes, der Zentrierung und Justierung im Zusammenhang mit der Kontrolle der Ablesungen erleichtert. Das Auge wird bei allen Goniometern von der Justierungsarbeit, wie sie bei den bisherigen Makroanlegegoniometern für die Prüfung der Senkrechtstellung der Messungsebene nötig ist, instrumentell entlastet.

Meßbar sind:

a) der wahre Kantenwinkel bzw. dessen Supplementwinkel bei allen Goniometern; außerdem der Komplementwinkel bei dem Lot- und Libellengoniometer, dem Dioptergoniometer mit fixem Visierebenenkreuz und dem komplexen Scheiben-Dioptergoniometer sowie beim Spiegelgoniometer;

b) Luftkantenwinkel bei allen Goniometern, jedoch bei jenen mit optischem Kontakt (Diopter- und Spiegelgoniometer) etwas schwieriger, da die Zentrierung der Luftkante wie beim Mikroskop- und Reflexionsgoniometer wiederholte Einstellungsarbeiten erfordert;

c) Flächenwinkel, welche nicht in die Messungsebene fallen, beim Dioptergoniometer;

d) einspringende Winkel und Zonen bei allen Goniometern mit Ausnahme des Flächengoniometers;

e) Gürtel bei dem Linear-, Lot- und Libellengoniometer;

f) größere und nicht zu kleine sowie aufgewachsene Kristalle bei allen Goniometern.

Die Kristallflächen können für alle Goniometer matt oder glänzend sein.

Tabelle zum

Es bedeutet:

Bezeichnung des Anlegegoniometers		Konstruktions- und Messungsprinzip beruhen auf	Konstruktion: Art der (des) Schere	Limbus	Kontaktes	Messungs-Schenkel	Ablesungs-Schenkel
			vereinigt				
Linear-		Lineardimensionen: Ähnlichkeit von rechtwinkligen Dreiecken mit parallelen Seiten	Dreiecksschere (halb fix, halb beweglich)	Maßstab-»Limbus« (fix)	mechanisch, z. T. planimetrisch, z. T. linear	1 planimetrisch (Unterlage) (fix) 2 linear (Maßstäbe) (beweglich)	2 linear (Maßstäbe) (beweglich)
Flächen-	Goniometer	Angulardimensionen: Gleichheit von Winkeln mit parallelen Schenkeln	Flächenschere (halb fix, halb beweglich)	fix	mechanisch, planimetrisch	identisch, planimetrisch (1 fix, 1 beweglich)	
¼-, ½-kreisiges Lot-	Goniometer	Angulardimensionen: Gleichheit von Winkeln mit normalen Schenkeln		beweglich (in der Messungsebene)		2 planimetrisch (1 fix, 1 beweglich)	2 linear (1 fix, 1 beweglich)
¼-, ½-kreisiges Libellen-	Goniometer	Angulardimensionen: Gleichheit von Winkeln mit parallelen Schenkeln					
Einfaches	Lineal-Diopter-Goniometer		Visierebene-Halbschere (beweglich)	fix	optisch, planimetrisch	identisch, planimetrisch, beweglich	
Doppeltes	Lineal-Diopter-Goniometer		Visierebenen-Kreuzschere doppelt beweglich)				
Einfaches	Scheiben-Diopter-Goniometer		Visierebene-Halbschere (beweglich)				
			Visierebene-Halbschere (fix)	beweglich (in der Messungsebene)		identisch, planimetrisch, fix	
			Visierebenen-Kreuzschere (bifix[1])				
Doppeltes	Scheiben-Diopter-Goniometer		Visierebenen-Kreuzschere doppelt beweglich)	fix		identisch, planimetrisch, beweglich	
Komplexes	Scheiben-Diopter-Goniometer		Visierebenen-Kreuzschere (doppelt beweglich und bifix[1])	fix und beweglich (in der Messungsebene)		identisch, planimetrisch, beweglich und fix	
Spiegel-	Goniometer		Spiegelfäden-Kreuzschere (monofix[1])	fix	optisch, linear	identisch, linear, beweglich	

1) Siehe Erklärung auf Seite 383, Fußnote.

»Schlußwort«.

+ ... ja; — ... nein.

Messung													Berechnung	Zeichnung
meßbar sind									gleichzeitige Kontrolle beider Kontakte und der Ablesung möglich	meßbar nach		kann für Mikro-Messungen adaptiert werden	bietet dafür spezielle Vorteile	
wahrer Kanten-	Supplement-	Komplement-	Luftkanten-	Flächen-	einspringende Kanten-	Zonen	Gürtel	aufgewachsene Kristalle		Größe	Oberflächen-Beschaffenheit			
Winkel										der Kristalle				
+ (falls spitz)	+ (zu stumpfen Winkeln)	+ (falls stumpf)	+	—	+	+	+	+	+ (bei 2 horizontalen Maßstäben)	Minimal-Durchschnittsdimension etwa ½ cm	matt, glänzend	—	+ (ohne Logarithmen)	+ (ohne Winkelmaß)
+	+	—	+	—	—	—	—		+			—	—	—
+ (falls spitz)	+ (zu stumpfen Winkeln)	+	+	—	+ (falls stumpf)	+	+		+					
+	+				+									
wie beim ¼- bzw. ½-kreisigen Lotgoniometer														
+	+	—	schwierig (wegen Zentrierung der Luftkante)	+	+	+	—		—	große und nicht zu kleine (wie beim gewöhnlichen Kontaktgoniometer)		+	+	+ (ohne Winkelmaß)
									+					
		+							—					—
		—							+					
		+		—					—				—	—

Für Mikromessungen können infolge des optischen Kontaktes das Diopter- und Spiegelgoniometer adaptiert werden.

Spezielle Vorteile für die Berechnung und Zeichnung bieten das Linear- und Dioptergoniometer.

Das Lineargoniometer liefert durch instrumentelle Aufteilung des Messungs-(Rechnungs-)dreiecks ein rechtwinkliges Dreieck, externiert, versinnlicht gleichsam die internen orthotypen Kristallachsen und ermöglicht für diese die Feststellung des Achsen-(Parameter-)verhältnisses ohne Bestimmung des Kantenwinkelwertes und ohne logarithmische Berechnung.

Die an den Maßstäben des Lineargoniometers abgelesenen Längenmaße sind direkt für die Zeichnung von Kristalldurchschnitten, für die ebene sowie lineare Projektion ohne Bestimmung der Größe der Kantenwinkel in Bogengraden aus den cotg-Tafeln verwendbar.

Diese Längenzahlen gestatten auch eine schichtenlinienmäßige Darstellung der Kristallform, welche die Neigungsunterschiede sowie den Zonenverband aus der mathematisch exakten dabei doch plastischen Zeichnung leicht erkennen läßt.

Die Dioptergoniometer mit Linealen ermöglichen die graphische Fixierung des Kantenwinkels am Goniometer unmittelbar nach der Messung ohne Ablesung und ohne Transporteur.

Wie bei allen Produkten menschlichen Geistes und menschlicher Hand läuft die praktische Anwendbarkeit auch der vorgeführten Apparate auf einen Kompromiß zwischen Zweck, Ziel der Untersuchung, Beschaffenheit des Untersuchungsobjektes und Konstruktion des Untersuchungsmittels hinaus. Jedes Goniometer hat als Instrument an sich seine Mängel; auch ist kein Goniometer ein Universalmeßapparat, welcher für alle nach Oberflächenbeschaffenheit und Größe verschiedenen Kristalle geeignet wäre. So ist das Anwendungsgebiet der für die Kristallmessung bedeutungsvollen Reflexionsgoniometer ein recht beschränktes, da mit diesen sicher nur Kristalle mit spiegelnden Flächen und nicht zu große Kristalle gemessen werden können.

Die endgültige Bewertung des Fortschrittes, welchen die besprochenen neuen Apparate im Vergleich zu den bisherigen Anlegegoniometern erzielen, muß der Verfasser dem praktischen Gebrauch der vom Präzisionsmechaniker auszuführenden Instrumente überlassen.

Berichtigungen zum I. Teil dieser Arbeit, Band 62, Heft 3/4:

S. 281, Fig. 1: statt k_1 richtig k.
» 290, Zeile 16 v. u. statt R richtig R_1.
» 303, » 1 v. o. » U » U_1.
» 303, » 18 v. u. » KK » K.
S. 304, Zeile 5 v. o. statt DE richtig D.
» 304, » 8 v. o. » DE » D.
» 304, » 8 v. o. » KK » K.

XX. Zur Kenntnis des Fließdruckes fester Körper.

Von

A. Geller in Göttingen.

(Mit 10 Tabellen und 6 Figuren.)

Inhalt.

I. Fließdruckfaktoren.

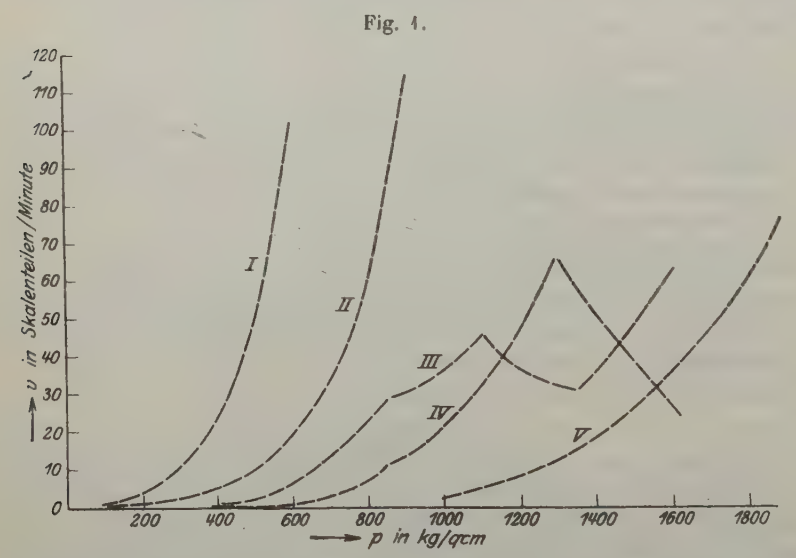
Bereits Tresca (30) hatte durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, daß auch feste Körper wie Flüssigkeiten »fließen« können. Trotzdem ist eine eindeutige Definition des Fließdruckes eines festen Körpers noch nicht vorhanden.

Der Fließdruck ist für Kristalle ohne Frage eine, vermutlich unstetige, Vektorgröße. Denn er ist außer von der Festigkeit von anderen unstetigen Eigenschaften (Translation, Spaltbarkeit u. a. m.) abhängig. — In diesem Sinne einer Vektorgröße ist der Fließdruck etwa mit der Kristallisationsgeschwindigkeit vergleichbar. — Somit liefert die Ermittlung an einem kristallinen Aggregate Werte, von denen vielleicht zweifelhaft bleiben muß, wie weit es berechtigt ist, diese als Mittelwerte sämtlicher Werte desselben Kristalles anzusehen.

Einige der Faktoren, von denen der Fließdruck abhängig ist, sollen im folgenden noch näher, als es früher (4) geschehen ist, erörtert werden. Der Fließdruck ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit, wie das in den zahlreichen Arbeiten von Tammann (27—29), Werigin (31), Kurnakow (9—12) und seinen Mitarbeitern und vielen anderen fest-

gestellt wurde. Aber bereits aus den Arbeiten von Tammann (27) ergibt sich, daß bei diesen Bestimmungen große Unregelmäßigkeiten auftreten können. Fig. 1, in der die Fließgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Druck bei den Versuchen am Eis nach Tammann aufgetragen ist, läßt bei den Kurven für — 15,7° und — 21,7° große Abweichungen, die sich durch Knicke bemerkbar machen, erkennen. Die Knicke dieser Kurven können nicht dadurch erklärt werden, daß man Modifikationsänderungen des Eises annimmt; denn der Umwandlungspunkt von Eis I in Eis III befindet sich bei — 22° und 2000 Atmosphären Druck, während bei den Versuchen bei — 21,7° die Fließ-

Fig. 1.



Fließgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Druck für Eis nach Tammann. I für — 5,7°, II für — 10,7°, III für — 15,7°, IV für — 21,7°, V für — 29,6° ± 0,5°.

drucke nicht über 1600 Atmosphären gesteigert wurden. Auch fehlen diese Knicke bei den Versuchen bei — 29°, wo sie vielleicht auftreten könnten. Da das Eis bei Tammanns Versuchen im Preßzylinder selbst zum Kristallisieren gebracht wurde, können die Knicke in den Kurven vielleicht darauf beruhen, daß sich bei der vermutlich geringen Anzahl der im Preßzylinder vorhandenen Individuen die oben erwähnte vektorielle Veränderlichkeit bemerkbar machte. Ebenfalls stellte Tammann bei der Bestimmung der Fließdrucke und Fließgeschwindigkeiten für Naphthalin und Piperin große Unregelmäßigkeiten fest.

Bei den Versuchsanordnungen von Barus (1) u. a. und auch von Tresca und späteren Forschern [siehe Literaturangaben bei Kurnakow

und Schemtschuchny (12)] wird die Substanz durch eine makroskopisch sichtbare und dimensional ausmeßbare Öffnung gepreßt. Da die Substanz aus der Ausflußöffnung, an der kein Druck herrscht, derart herausgepreßt wird, daß sie teils zerbricht, sich aufblättert, biegt und teils herausfällt — welche Erscheinungen durchaus nicht auf ein Fließen deuten — wird man nach diesen Methoden wahrscheinlich kaum eine genaue Bestimmung des Fließdrucks einer Substanz erhalten.

Bereits Tresca wies nun bei seinen Versuchen nach, daß der Fließdruck eines Körpers abhängig war von dem Quotienten des Druckbolzens D und des Durchmessers der Ausflußöffnung d. Es ergab sich aus seinen Versuchen, daß einer Zunahme von D/d im allgemeinen eine Zunahme des Fließdruckes p entsprach, wie dies aus Tabelle 1 für Blei zu ersehen ist.

Tabelle 1.

D/d	5	3,33	2,5	2
p in kg/qcm	1000	800	700	637

(Eine Angabe, bei welcher Temperatur die Fließdrucke bestimmt sind, fehlt hier).

Die Differenzen entsprechender Werte sind indessen, wie aus Tabelle 2 (ebenfalls für Blei) hervorgeht, so groß (sie überschreiten 25%), daß bei diesen Versuchen eine genaue Bestimmung der Fließdrucke kaum erreicht sein dürfte.

Tabelle 2.
Fließdrucke für Blei.

D/d	p in kg/qcm	D/d	p in kg/qcm
5,43	1241	3,102	720
5,43	1267	3,102	740
5,43	1350	3,086	880
5,43	1640	3,086	1060

Außerdem stellten Kurnakow und seine Mitarbeiter erhebliche Unterschiede der Fließdrucke fest, wenn ein und dasselbe Material wiederholt ausgepreßt wurde. Aus Tabelle 3 ersieht man, wie durch solche Behandlung der Fließdruck erheblich geändert werden konnte.

Tabelle 3.
Fließdruck p in kg/qcm.

	1 bei einmaligem Auspressen	2 bei wiederholtem Auspressen
Blei	880	1740
KCl	3300	4150

Diese Abhängigkeit des Fließdruckes von der Vorbehandlung eines Materials stellte auch Wrzesnewsky (32) z. B. für *KCl* fest, dessen Fließdruck von 2800 kg/qcm für schnell abgekühltes Material auf 5050 kg/qcm für langsam abgekühltes steigt. Derartige große Schwankungen wurden größtenteils auf Einflüsse des Gefüges und der Behandlung (d. i. vielleicht Härtung), aber auch auf das Vorhandensein verschiedener Modifikationen einer Substanz zurückzuführen gesucht. In einigen — wenn auch sehr seltenen — Fällen wird das Letztere zutreffen können. Als Beispiel sei das Ammoniumnitrat genannt, dessen Fließverhältnisse für die verschiedenen Modifikationen Tammann (27) untersuchte.

Ferner ist aus den Arbeiten von Kurnakow (9—12), Tammann (27—29), dem Verfasser (4) u. a. m. der große Einfluß, den die Temperatur auf den Fließdruck hat, zu erkennen und es ist notwendig, bei der Bestimmung von Fließdrucken diesen Faktor nicht zu vernachlässigen.

Ob eine Abhängigkeit des Fließdruckes von dem Quotienten h/D besteht, wo h_0 die Höhe und D der Durchmesser des gepreßten Zylinders sind, ist nicht bekannt. Nach den Arbeiten von Reiger (17, 18), Glaser (5) und Ladenburg (13) ist dies kaum zu erwarten. Außer den genannten Faktoren kommen für die Fließdrucke natürlich noch Konstanten der Apparatur und des Materials in Frage.

Für die von mir (4) angestellten Versuche war die folgende experimentelle Erfahrung, die nicht vorauszusehen war, maßgebend. Durch hinreichende Steigerung des Druckes konnte das Material zwischen Druckzylinder und Gegenplatte herausgepreßt werden. Da die Druckplatte wegen der Anwendung einer Schraubenpresse dem Material nicht folgen konnte, trat in dem Augenblicke, wo ein Ausfließen stattfand, Druckerniedrigung ein und damit hörte der Ausfluß auf. Die Erfahrung zeigte, daß dies stets bei nahe demselben Drucke statthatte. Das ist also der Druck, bei dem die Fließgeschwindigkeit unmerkbar klein war und gegen Null konvergierte. Das ist zugleich wohl auch der Druck, der den natürlichen Verhältnissen — beim Fließen der Salze z. B. —, wo die fließende Bewegung unmerklich langsam vor sich geht, am meisten entspricht. Dieser Fließdruck ließ sich nur bei Temperaturen ermitteln, die vom Schmelzpunkte hinreichend weit entfernt waren. In der Nähe des Schmelzpunktes ändern sich offenbar die Fließgeschwindigkeiten sehr schnell mit dem Drucke[1]).

---

1) In der Literatur ist nichts darüber bekannt, wie stark der Einfluß des Druckes auf die Fließgeschwindigkeit bei Versuchen dicht unterhalb des Schmelzpunktes ist. Erwähnenswert sind immerhin in dieser Hinsicht die Arbeiten von Tammann (27—29).

Die gewonnenen Zahlen sind nach diesen Ausführungen nur empirische Werte. In welchem Zusammenhange sie mit anderen physikalischen Eigenschaften stehen, ist noch nicht zu sagen. Immerhin ist bemerkenswert, daß die Werte für Steinsalz beim absoluten Nullpunkte von derselben Größenordnung zu sein scheinen, wie die von Born und Zwicky (33) berechnete Festigkeit. Neue Versuche über die unten berichtet wird, mindern die Unsicherheit der vorgenommenen Extrapolation zum wenigsten nach oben hin um ein Beträchtliches (siehe Fig. 6).

Nachfolgend sind die Versuchsbedingungen zur Ermittlung von Fließdrucken variiert, um über das Wesen der Fließdruckfaktoren weitere Aufschlüsse zu erhalten.

II. Variierung der Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Fließdrucke von *NaCl* und *KCl*.

1. Versuche nach der Methode von Tresca.

Da die Apparatur es nicht gestattete, die Fließgeschwindigkeit bei konstantem Drucke zu ermitteln, wurde Wert darauf gelegt, Fließdrucke bei minimaler Fließgeschwindigkeit zu bestimmen. Es wurden bei wechselnden Temperaturen mehrere Versuchsreihen angestellt, bei denen das Material gezwungen wurde, aus einer Öffnung zu »fließen«. Diese Öffnung wurde 1. in ihrem Verhältnis zum Druckstempel und 2. in ihrer Lage zur Druckrichtung variiert. Vier Versuchsreihen mit den Quotienten D/d:

1. 7,24 2. 3,16 3. 2,00 4. 1,52

wurden angestellt. Das Verhältnis der Querschnittsflächen schwankte also um mehr als das Zwanzigfache.

Die Ergebnisse der Untersuchungen für Steinsalz sind in Tabelle 4 und Fig. 2, für Sylvin in Tabelle 5 und Fig. 3 zusammengestellt.

Die Ausflußöffnung befand sich teils in Richtung der Druckachse (die so ermittelten Werte sind in der Figur durch offene Kreise gekennzeichnet), teils senkrecht zu dieser seitlich am Preßzylinder etwas unterhalb der Mitte (in der Figur volle Kreise).

Nach den unten mitgeteilten Ergebnissen zu urteilen, ist ein merklicher Einfluß der Lage der Ausflußöffnung auf den Fließdruck nicht festzustellen. Eine Abhängigkeit von h/D konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Der Quotient h/D schwankte in sehr weiten Grenzen von 3 bis 0,2, ohne merkliche Beeinflussung des Fließdruckes hervorzurufen.

Jede für ein bestimmtes D/d geltende Kurve läßt die Abhängigkeit des Fließdrucks von der Temperatur deutlich erkennen (siehe besonders Fig. 2). Vergleicht man die Fließdrucke bei verschiedenen D/d (für gleiche Temperaturen), so ergibt sich, daß eine Proportionalität

zwischen Fließdruck und D/d nicht vorhanden ist (siehe Fig. 4)[1]. Welche Abhängigkeit zwischen ihnen besteht, läßt sich aus den wenigen bisher vorliegenden Versuchen nicht entnehmen.

Tabelle 4. Fließdrucke von Steinsalz in kg/qcm.

t	p			
	D/d: 7.24	3,16	2,00	1,52
24	7500	6300	5600	5000
40	7300	—	—	—
50	7000	5875	—	4650
65	—	5675	4900	—
75	6550	—	—	4250
90	—	5250	—	—
95	6250	—	4450	—
100	6100	—	—	4000
110	—	4900	—	—
115	—	—	4250	—
120	5700	—	—	—
130	—	4650	—	3600
140	—	—	3850	—
150	5350	4300	—	—
155	—	—	3600	—
160	—	—	—	3300
170	4900	4000	—	—
180	—	—	3400	3000
195	4575	—	—	—
200	4450	3650	3125	—
210	—	—	—	2800
220	4250	3450	—	—
230	—	—	2900	2600
250	3875	3100	—	—
265	3625	—	—	—

Tabelle 5. Fließdrucke p von Sylvin in kg/qcm.

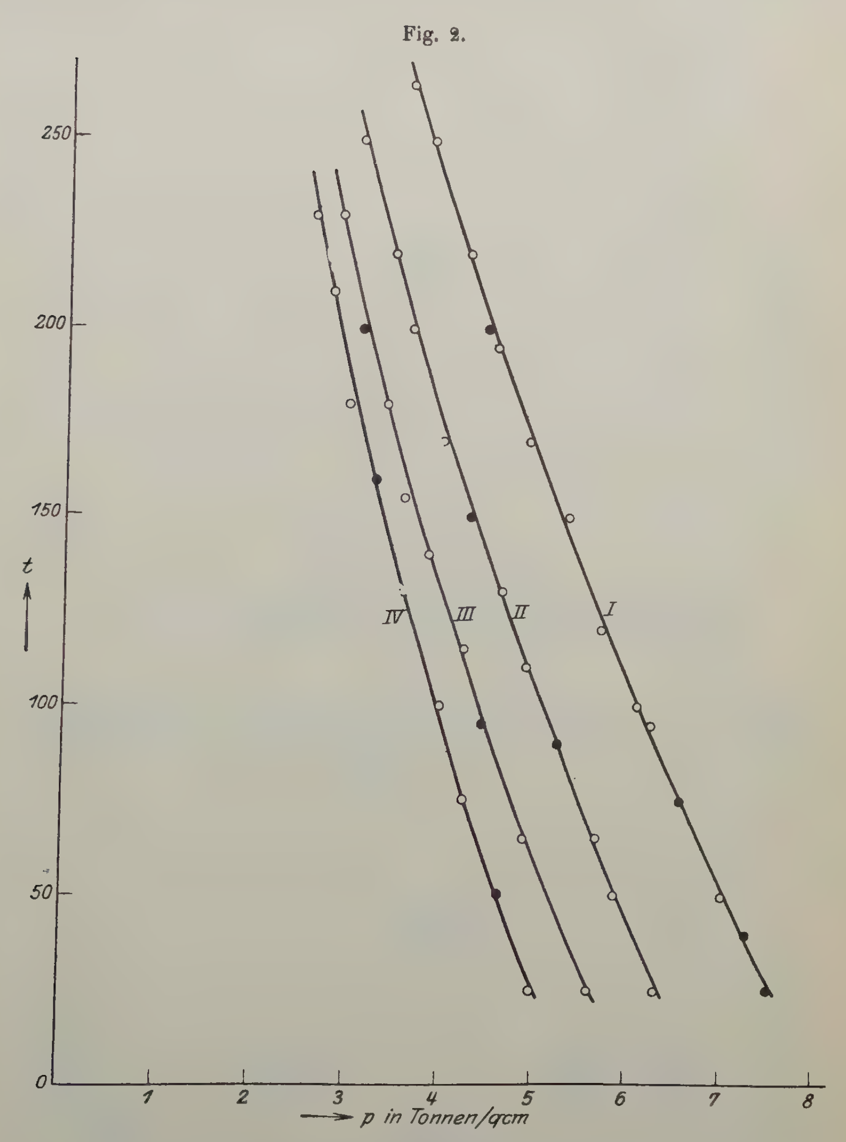
t	p		
	D/d: 7.24	3,16	2,00
22	5800	4600	3925
30	5550	4400	—
50	5300	4100	3400
100	4500	3675	—

Außer diesen Fließdruckbestimmungen an fein gepulvertem Material wurden Versuche vorgenommen, bei denen das Material in den Preß-

[1] Auch Obermayer (15) stellte eine Abhängigkeit des Fließdrucks von D/d bei seinen Versuchen mit Ton und Wachs fest.

zylinder eingeschmolzen wurde. Die letzteren Werte sind außerordentlich verschieden untereinander. Selbst bei gleichen D/d und derselben Behandlung sind die Fließdrucke bei wechselnden Temperaturen nur schwer

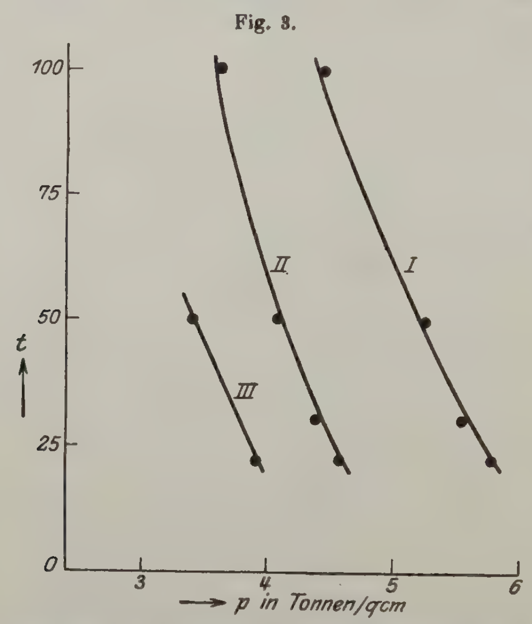
Fig. 2.



Fließdruckkurven für Steinsalzpulver nach der Methode von Tresca.
O Ausflußöffnung in Richtung der Druckachse.
Ausflußöffnung senkrecht zur Druckachse.
I für $D/d = 7{,}24$, II für $D/d = 3{,}16$, III für $D/d = 2{,}00$, IV für $D/d = 1{,}52$.

in irgendwelche Beziehung zueinander zu bringen. Ebenfalls schwanken die Werte bei langsam und schnell abgekühltem Material sehr erheblich.

Fig. 3.



Fließdruckkurven für Sylvinpulver nach der Methode von Tresca.
I für $D/d = 7{,}24$, II für $D/d = 3{,}16$, III für $D/d = 2{,}00$.

Tabelle 6. Fließdrucke von eingeschmolzenem Steinsalz.
(In Klammern zum Vergleiche die Fließdrucke von Salzpulver [s. Tabelle 4]).

t	p in kg/qcm			
	D/d : 7,24	3,16	2,00	1,52
22	7800 (7500)	—	6000 (5600)	—
40	7250 (7300)	6850 (6100)[1]	—	—
50	—	6000 (5875)	—	5000 (4650)
75	—	6500 (5400)[1]	6000 (4700)[1]	—
95	6600 (6250)	—	—	4300 (4100)[1]
110	—	5850 (4900)	—	4000 (3900)[1]
120	5800 (5700)	—	—	—
155	5300 (5250)[1]	—	3500 (3600)	3400 (3350)[1]
180	5000 (4600)[1]	—	4000 (3400)	2900 (3000)
200	4500 (4450)	3800 (3650)	3600 (3125)	3000 (2850)[1]

In Tabelle 6 sind die Fließdrucke von eingeschmolzenem mit gepulvertem (diese Werte sind in Klammern gesetzt und soweit sie aus

1) Aus den Kurven in Fig. 2 extrapolierte Werte.

den zugehörigen Kurven der Fig. 2 extrapoliert sind, besonders gekennzeichnet) Steinsalz verglichen, um die großen Differenzen der entsprechenden Werte erkennen zu lassen. Außerdem zeigt Fig. 5 die Schwankungen der Werte für eingeschmolzenes Steinsalz allein.

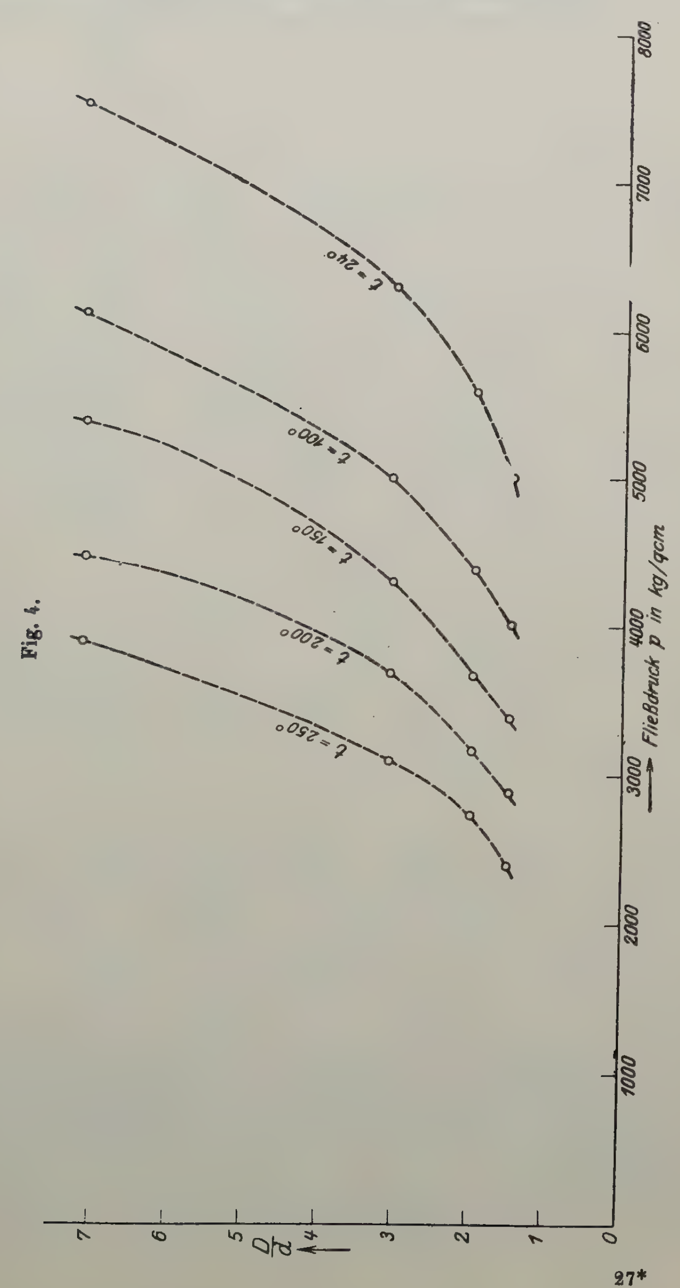


Fig. 4.

Fließdrucke von Steinsalz in Abhängigkeit von D/d für verschiedene Temperaturen.

Tabelle 7. Fließdrucke von eingeschmolzenem Sylvin.

t	p in kg/qcm		
	D/d: 7,24	3,16	2,00
23	5900 (5800)	5000 (4600)	4200 (3925)
30	5600 (5550)	4800 (4400)	4500 (3700)[1]
50	4600 (5300)	4700 (4100)	4000 (3400)

(In Klammern Fließdrucke von gepulvertem Material.)

Die Untersuchung des gepreßten Materials auf seine Festigkeit und seine Struktur ergab, daß mit zunehmenden Quotienten D/d die Festigkeit sowohl des ausgepreßten, als auch des noch im Zylinder befindlichen Materials zunimmt. Bei kleinem D/d war das noch im Zylinder vorhandene und das ausgepreßte Steinsalz ein lockeres Pulver, das in keiner Weise verschweißt war. Bei großem D/d war die Annäherung an fließende Bewegung bei hohem Fließdruck sehr groß und der ausgepreßte Strahl hatte einen guten Zusammenhang. Ein vollständiges Verschweißen der einzelnen Körner war aber hier noch nicht erreicht, wie sich aus der mikroskopischen Untersuchung erkennen ließ. Der herausgepreßte Strahl ist senkrecht zur Fließrichtung in dünne, teils gebogene Lamellen unterteilt. Ähnliches ist bereits von Obermayer (15) bei seinen Versuchen mit Eis mitgeteilt und abgebildet.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß bei der Versuchsanordnung von Tresca im allgemeinen nicht ein Herausfließen eines kompakten festen Körpers stattfindet, sondern eines mehr oder weniger lockeren Aggregates, wobei günstig gelagerte Körner in ihrer Translationsebene ausgewalzt und teils auch gebogen werden können. Dadurch kann wohl die beobachtete Plattenstruktur erklärt werden.

Die großen Schwankungen bei eingeschmolzenem Material sind auch hier größtenteils dadurch zu erklären, daß die Lage der einzelnen Körner, die von den Abkühlungsbedingungen stark abhängig ist, von großem Einfluß auf die Größe der Fließdrucke ist, wie das schon einleitend beim Eis bemerkt wurde.

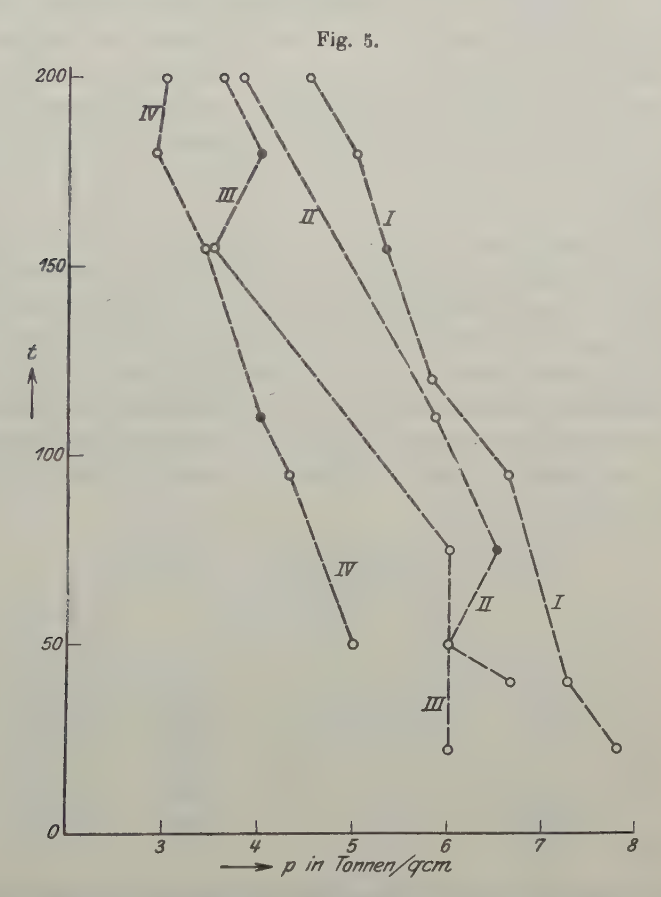
Aus Vorstehendem folgt, daß die Methode nach Tresca zur Bestimmung von Fließdrucken wenig genau ist, und daß man es dabei kaum mit einer Bestimmung von Fließdrucken zu tun hat. Die Anordnung und Beschaffenheit der Ausflußöffnung ist bei dieser Methode jedenfalls sehr ungünstig.

1) Aus den Kurven in Fig. 2 extrapolierter Wert.

2. Erweiterungen der früheren Untersuchungen.

Auf die Apparatur und die Ergebnisse meiner früheren Untersuchungen (4) soll hier nicht näher eingegangen werden. Um jedoch diese Ergebnisse mit den nach der Trescaschen Methode bestimmten Fließdrucken vergleichen zu können, sei im folgenden auf einige besondere

Fig. 5.



Fließdruckwerte von eingeschmolzenem Steinsalz (Methode Tresca).
O langsam abgekühltes Material, ● abgeschrecktes Material.
I für $D/d = 7{,}24$, II für $D/d = 3{,}16$, III für $D/d = 2{,}00$, IV für $D/d = 1{,}52$.

Umstände hingewiesen. Das Verhältnis der Höhe zum Durchmesser des gepreßten Zylinders kann von 3 bis 0,2 (also um das fünfzehnfache) schwanken, ohne merklichen Einfluß auf den Fließdruck zu gewinnen.

Bereits bei meinen früheren Versuchen konnte festgestellt werden, daß man bei gleichbleibendem, langsam immer wieder auf denselben

Wert gebrachten Druck bis zu $\frac{5}{6}$ des Materials auspressen und somit die Höhe des gepreßten Zylinders auf $\frac{1}{6}$ erniedrigen konnte[1]). Dieses steht im Einklang mit meinen Versuchen nach der Methode von Tresca, außerdem wiesen bereits Reiger (17, 18) und Glaser (5) nach, daß bei Bestimmung der inneren Reibungskoeffizienten von festen und zähflüssigen Körpern die Röhrenlänge der Apparatur ohne Einfluß auf die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes ist. Es verliert damit ein etwaiger Einwand, daß durch zu niedrige Höhe des Preßzylinders zu hohe Fließdruckwerte erzielt werden, seine Bedeutung. Die Erfahrungen der Techniker (2, 8, 16, 26) bei der üblichen Bestimmung der Druckfestigkeit auf die Bestimmung der Fließdrucke zu übertragen, ist mithin kaum berechtigt.

Bei allen diesen Versuchen ist das Steinsalz nach Überschreitung seines Fließdruckes vollständig verschweißt. Auch das ausgepreßte Material weist eine sehr große Festigkeit auf. An der Anordnung von Verunreinigungen im Salze erkennt man, daß hier keine Plattenstruktur wie bei Obermayers Eisversuchen, sondern eine Fluidalstruktur vorliegt.

Ein erheblicher Unterschied zwischen den Fließdrucken von gepulvertem und eingeschmolzenem Material konnte bei Steinsalz nicht festgestellt werden. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen einander gegenübergestellt.

Tabelle 8. Fließdrucke von Steinsalz.
p in kg/qcm.

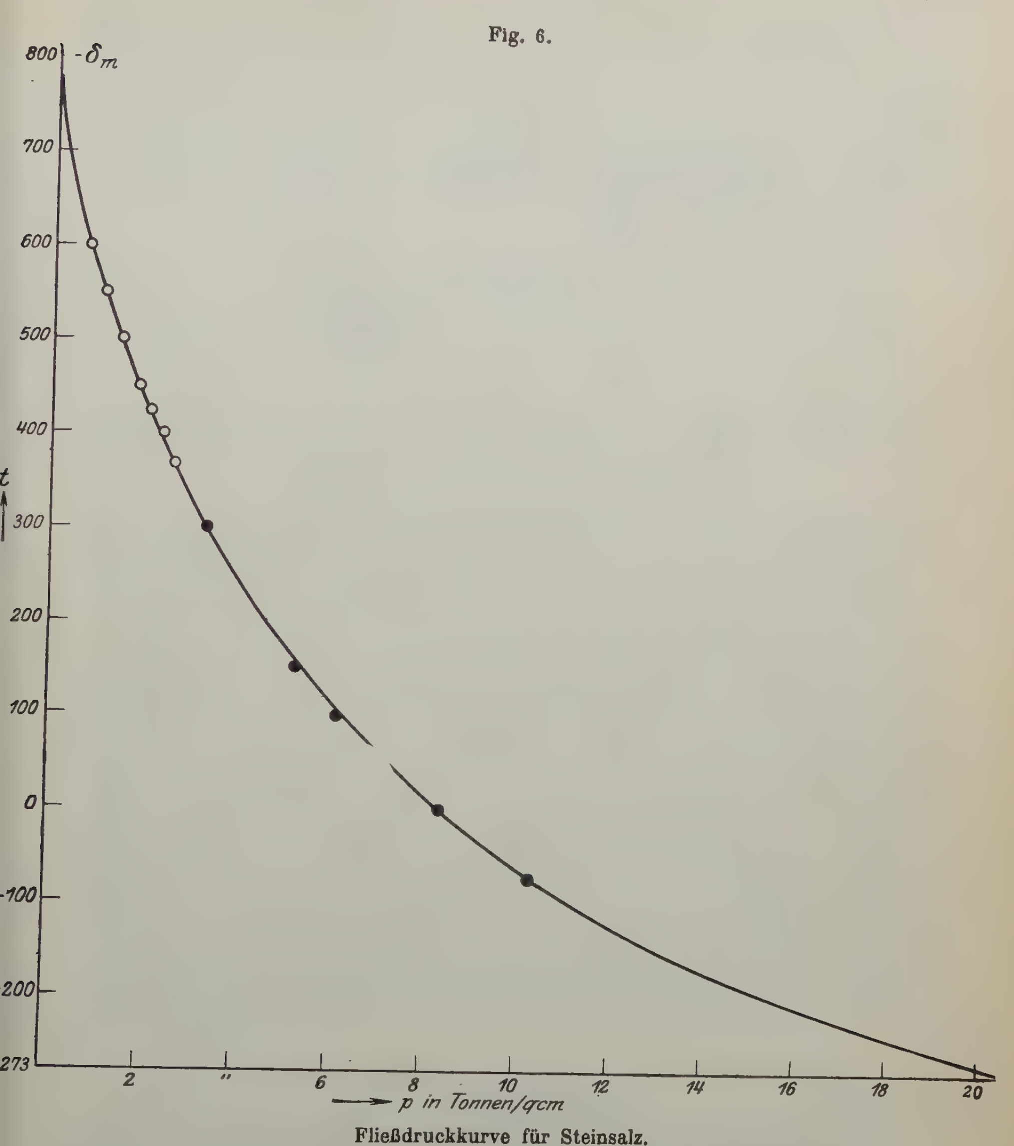
t	p		t	p	
	gepulvert	geschmolzen		gepulvert	geschmolzen
0	8250	8350	125	5650	5720
25	7650	7700	150	5250	5275
50	7100	7175	175	4850	4900
75	6600	6550	200	4500	4500
100	6150	6200			

Alle diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Lage und Beschaffenheit der Ausflußöffnung bei der Bestimmung von Fließdrucken nach dieser Methode günstig ist, da man bei ihr sehr wohl von einer dem Fließen ähnlichen Bewegung der ausgepreßten Substanz sprechen kann.

---

1) Durch ungünstige Verhältnisse der Apparatur — zum Beispiel durch Hineinpressen von Material zwischen Druckbolzen und Preßzylinder, wodurch die Reibung des Druckbolzens beim Auspressen stark erhöht wird — können bei dauerndem Auspressen die Fließdrucke natürlich erhöht werden.

Fig. 6.



Fließdruckkurve für Steinsalz.

○ neue Bestimmungen, frühere Bestimmungen.

Die früheren Versuche wurden außerdem über ein weiteres Temperaturintervall ausgedehnt[1]). Die Fließdrucke von Steinsalz wurden bis zu 600° bestimmt. Aus Fig. 6 — nach den in Tabelle 9 zusammengestellten

---

[1]) Die Versuche wurden durch liebenswürdige Bereitstellung von Wolframstahl der Firma Gebr. Böhler, Leipzig, wiederum sehr gefördert.

Daten gezeichnet — erkennt man, daß die Fließdruckkurve der neuen Daten ohne Zwang an die der früheren (in Fig. 6 durch volle Kreise gekennzeichnet) angeschlossen werden kann. Die Fließdruckkurve konvergiert (in der Extrapolation) beim Schmelzpunkte gegen Null und wird zwanglos auf etwa 19 bis 20 Tonnen/qcm beim absoluten Nullpunkte geführt (vgl. dazu lit. 4 S. 419).

Tabelle 9. Fließdrucke p von Steinsalz.

t	p in kg/qcm	t	p in kg/qcm
365	2600	500	1450
400	2375	550	1100
425	2100	600	700
450	1800		

3. Versuche bei hydrostatischem Druck.

Bei der Bestimmung des Fließdruckes nach der vorher beschriebenen Methode wird vorausgesetzt, daß der Druck sich über den ganzen Querschnitt des Preßzylinders gleichmäßig verteilt und insofern sich dem hydrostatischen Drucke nähert. Daß ein rein hydrostatischer Druck nicht vorliegt, ist bei der nachweisbaren Bewegung und Deformation der Körner, die gegeneinander und in sich bewegt werden, natürlich nicht anzunehmen. Wird Salz gleichgültig ob in Pulverform oder als einheitlicher Kristall in Ton von Gr. Almerode, der den Druck nach den Versuchen von Hermann Rose und O. Mügge (25) und vom Verfasser (4) nahezu hydrostatisch gestaltet, eingebettet, so kann der Druck weit über die Fließdruckgrenze gesteigert werden, ohne daß ein Fließen eintritt. Bettet man aber Salz im Ton so ein, daß das Salz mit einer seitlichen Öffnung in Berührung ist, so wird es bei demselben Drucke ausgepreßt wie bei Druckübertragung ohne Ton[1]). Daraus geht hervor, daß der Druck auch ohne Ton hinreichend hydrostatisch geleitet wird.

4. Vergleich der gewonnenen Resultate mit früheren Bestimmungen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen mögen die von Kurnakow und seinen Mitarbeitern an $NaCl$ und KCl ermittelten Fließdruckwerte mitgeteilt und mit den von mir bestimmten verglichen werden. Sie er-

1) Wird Salzpulver mit Ton gemengt und gepreßt, so kann man eine Bestimmung der Fließdrucke nicht vornehmen. Ist die Fließdruckgrenze für Steinsalz überschritten, so ist dieses allerdings mit dem Ton erheblich verschweißt, fließt aber nicht aus. Man kann sich also den natürlichen Verhältnissen der Tiefe durch Verwendung eines hydrostatisch wirkenden Einbettungsmittels nicht nähern.

geben bei Berücksichtigung der erwähnten Fehlergrenzen der einzelnen Methoden eine sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 10)[1]).

Tabelle 10. Fließdruckwerte.

	Best. von Kurnakow bei $D/d = 3{,}03$	Best. von Geller	Best. von Geller nach Tresca bei $D/d = 3{,}16$	Best. von Geller nach Tresca bei $D/d = 7{,}24$
$NaCl$	7200	7700	6500	7500
KCl	5050[2])	5775	4600	5200

(Best. bei Zimmertemperatur, etwa 20°).

III. Besprechung der von Rinne gegen die vom Verfasser und O. Mügge aus den früher mitgeteilten Daten gezogenen Schlußfolgerungen gemachten Einwände.

Im vorstehenden sind bereits eine Reihe der von Rinne (23, 24) gemachten Einwände berührt. Im folgenden soll auf einzelne noch etwas näher eingegangen werden.

Rinne hat Bedenken hinsichtlich des Einflusses der Korngröße auf den Fließdruck. Dieser Einfluß war bislang vollkommen unbekannt. Es ist bei meinen Versuchen ein feines Pulver angewandt, weil anzunehmen ist, daß dann die einzelnen Körner vollkommen regellos orientiert sind, was den natürlichen Verhältnissen am ehesten entsprechen dürfte. Die Korngrößen des Steinsalzes bei meinen Versuchen stehen zu denen der — allerdings in weiten Grenzen schwankenden — in den Salzlagern ausgebildeten Kristalle etwa im Verhältnis 1 : 100 bis zu 1 : einigen Hundert. Zwischen den Fließdrucken von feinkörnigem Pulver und recht grobkörniger Aggregate, deren Korngröße zu den im Lager vorhandenen Kristallen etwa im Verhältnis 1 : 3 stehen, ist ein merklicher Unterschied nicht zu erkennen.

Zur Klärung der Abhängigkeit des Fließdrucks von der Korngröße mögen noch einige Versuche erwähnt werden, die mit sehr feinem Pulver angestellt wurden. Wird Steinsalz sehr fein zerrieben, so daß seine Korngröße auf wenige μ sinkt — dies kann dadurch erreicht werden, daß man Steinsalz in Alkohol fein zerreibt — und alsdann in gleicher

1) In meiner Arbeit (4) sind diese Ergebnisse nicht zum Vergleich und nicht zur Stütze der damals erhaltenen Werte herangezogen, da Kurnakow besonderen Wert auf die Untersuchung von Fließgeschwindigkeiten gelegt hatte.

2) Vgl. dazu auch die Werte von Kurnakow (12).

Weise, wie früher (4) berichtet ist, gepreßt, so war ein Auspressen nicht mehr zu erreichen. Das kann daran liegen, daß sich die Gleitrichtungen in den vielen regellos orientierten Körnern dauernd sprunghaft ändern, wodurch an den Korngrenzen eine Sperrung der Translationen hervorgerufen wird. Außerdem wird die Reibung der Körner aneinander bereits große Werte annehmen können. Auf erhöhte Temperaturen, bei denen Rekristallisationsvorgänge die Ergebnisse allerdings stark beeinflussen werden, konnten die Versuche noch nicht ausgedehnt werden.

Die mitgeteilten Fließdrucke beziehen sich natürlich nur auf den in der Natur allerdings kaum annähernd verwirklichten Fall, daß reines Steinsalz vorliegt, und selbstverständlich gelten auch nur für solche idealen ungemischten Lager die gezogenen Schlußfolgerungen. Durch Einmengung anderer Salze können die Fließverhältnisse erheblich geändert werden, aber nicht nur in Richtung einer Erniedrigung, sondern, wie sich aus Ergebnissen von Untersuchungen mit Anhydrit-Steinsalzgemenge ergab, ganz besonders in Richtung einer Erhöhung der Fließdruckwerte. Wird ein Anhydrit-Steinsalzgemenge in gleicher Weise wie Steinsalz gepreßt, so wird erst bei bedeutend höheren Drucken als solchen, die für reines Steinsalz gelten, das Pulver ausgepreßt.

Rinne vergleicht wohl mit Unrecht die in der Technik ermittelten Festigkeitswerte mit den von mir ermittelten Fließdrucken. Bei seinen eigenen Versuchen (16, 19, 21), von Pressungen von Marmor und Steinsalz (z. T. in eingeschmolzenen Alaun eingebettet) in einem Kupferzylinder bis zur starken Zusammenpressung unter Ausbauchung des Zylindermantels, ist es schwer zu sagen, was dabei gemessen werden könnte, jedenfalls käme dabei die Festigkeit des Kupfermantels in erster Linie in Betracht. Nun empfiehlt Rinne die Apparatur abzuändern. Aber nach den mitgeteilten Versuchen liefert die von ihm erneut vorgeschlagene, bereits von Tresca (30), Obermayer (15), Dewar (3), Kurnakow und Schemtschuchny (9—12), Wrzesnewsky (32) u. a. m. angewandte Anordnung kaum günstigere Bedingungen für das Fließen fester Körper als die von mir angewandte.

Was den Einfluß der Zeit anbelangt, so liegen darüber keine Experimente vor. Jedoch ist die Zeit wohl kaum ein gleichwertiger Faktor wie etwa die Temperatur. Dagegen ist allerdings zu betonen, daß in langen Zeiten die Wirkungen in jenen kleinen Zeiträumen, während der die Fließdrucke überschritten werden, durch Addition merkliche Dislokationen hervorrufen können. Es kommen da die Wirkungen der fast ununterbrochen andauernden kleinen Erschütterungen von Fernbeben wohl in Betracht, die also tektonischen Ursprungs

sind. Diese mögen in geologischen Zeiträumen auch da schon ein »Fließen« mobiler Massen verursachen, wo Temperatur und Tiefendruck dazu — nach dem Experiment zu schließen — noch nicht ausreichen würden.

Göttingen, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität 1925.

Literaturverzeichnis.

1. Barus, Philos. Magazine (5) **29**, 337 (1890).
2. Czochralski, Moderne Metallkunde (1924).
3. Dewar, Proceedings of the Chem. Soc. **10**, Nr. 140, 136 (1894).
4. Geller, Zeitschr. f. Krist. **60**, 414 (1924).
5. Glaser, Diss. Erlangen (1906).
6. Heydweiller, Wied. Ann. **63**, 56 (1897).
7. Joffé, Zeitschr. f. Physik **22**, 286 (1924).
8. v. Karman, Handwörterb. d. Naturw. **3** (1913).
9. Kurnakow u. Schemtschuchny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52** (1907).
10. Kurnakow u. Schemtschuchny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **60** (1908).
11. Kurnakow u. Schemtschuchny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64** (1909).
12. Kurnakow u. Schemtschuchny, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **11**, 1 (1914).
13. Ladenburg, Diss. München (1906).
14. Mügge, Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys. Klass. (1924); siehe auch Rose u. Mügge 25.
15. Obermayer, Sitzb. d. Wien. Akad. (2a) **113**, 511 (1904).
16. Prandtl u. Rinne, N. J. f. Min. 1907, I, 45.
17. Reiger, Phys. Zeitschr. **2**, 231 (1901) u. Diss. Erlangen (1901).
18. Reiger, Ann. d. Phys. **19**, 985 (1906).
19. Rinne, N. J. f. Min. 1903, I, 160.
20. Rinne, N. J. f. Min. usw. 1904, I, 114.
21. Rinne, Festschr. A. v. Koenen, Stuttgart 1907.
22. Rinne, Zeitschr. f. Krist. **50**, 259 (1912).
23. Rinne, Ber. Math.-Phys. Klasse d. Sächs. Akad. d. Wiss. **76** (1925).
24. Rinne, Zeitschr. f. Krist. **61**, 389 (1925).
    Rinne, siehe Prandtl u. Rinne 16.
25. Herm. Rose u. O. Mügge, N. J. f. Min. B. B. **48**, 250 (1923).
26. Sachs, Mechanische Technologie der Metalle (1925).
27. Tammann, Ann. d. Phys. **7**, 198 (1902).
28. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903.
29. Tammann, Metallographie.
    Tammann, siehe auch Werigin usw. 31.
30. Tresca (s. Literaturangaben unter 4 und 9—12).
31. Werigin, Lewkoeff u. Tammann, Ann. d. Phys. **10**, 647 (1903).
32. Wrzesnewsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 95 (1911).
33. Zwicky, Ztschr. f. Physik **24**, 1923.
    Weitere Literaturangaben finden sich unter 4, 12, 26.

Eingegangen den 13. Juni 1925.

XXI. Vermerke zu A. Geller: Zur Kenntnis des Fließdruckes fester Körper.

(Vgl. vorstehende Abhandlung.)

Von

Friedrich Rinne in Leipzig.

(Mit 1 Textfigur.)

Nachstehend sind die Kernpunkte der sachlichen Meinungsverschiedenheiten zwischen A. Geller — O. Mügge und mir in einer von der Leitung dieser Zeitschrift gewünschten Kürze gekennzeichnet.

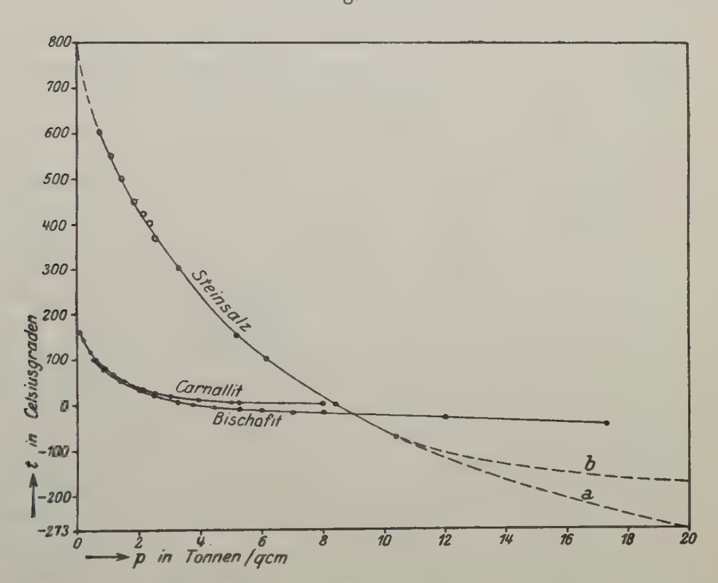
1. A. Gellers und O. Mügges geologische Schlußfolgerungen. Meine Kritik richtete sich gegen die von A. Geller und O. Mügge vollzogene Verwertung der Gellerschen Fließdruckzahlen als Grundlage für quantitative geologische Folgerungen. Nach meinem Dafürhalten würden die Geller-Müggeschen Schlüsse nur dann als berechtigt angesehen werden können, wenn die Analogie gesichert wäre zwischen den mechanischen Umständen der Gellerschen Apparatur, ihrer Handhabung und dem benutzten Material einerseits und den natürlichen Verhältnissen bei den Dislokationen der deutschen Salzlager anderseits. Da indes die experimentellen Ergebnisse hier, wie bei vielen sonstigen einschlägigen Untersuchungen an Salzen, in weitem Maße mit den Versuchsbedingungen und den Materialformen wechseln und eine Auswahl bestimmter experimenteller Umstände und der zugehörigen Zahlenresultate als Parallelverhältnisse zur Natur unmöglich ist, so vermag ich auch nach Kenntnisnahme der neuen Gellerschen Abhandlung meine Ansicht, daß die Geller-Müggeschen Schlußfolgerungen unerwiesen sind, nicht zu ändern.

2. A. Geller betont nunmehr, daß Fernbeben bei sonst nicht ausreichenden Verhältnissen der Temperatur und des Tiefendruckes ein Fließen der mobilen deutschen Salzmassen veranlaßt haben könnten. Auch diese geologische Hilfshypothese kann ich nur als recht unsicher bezeichnen; ob O. Mügge sie billigt, ist mir nicht bekannt.

3. Vergleich mechanischer Verhältnisse von Einkristallen und Aggregaten. Nachdem A. Geller auf Grund meiner Mitteilungen sein rechnerisches Versehen korrigiert und sein unzulässiges Gleichsetzen

der Jofféschen Fließdruckwerte von Einkristallen mit den von ihm selber an Aggregaten erzielten Fließdruckzahlen widerrufen hat, versucht A. Geller erneut, es wahrscheinlich zu machen, daß der Fließdruckwert eines feinpulverigen Steinsalzaggregates bei — 273° C unter speziellen Bedingungen seiner Apparatur mit der theoretischen Zugfestigkeit von Steinsalzeinkristallen (20 t/qcm) zusammenfalle. Sieht man von der schon berührten Mißlichkeit zahlenmäßiger Vergleiche der

Fig. 1.



Vergleich der Fließdruckkurven für Steinsalz, Carnallit und Bischofit. Eintragungen auf Grund der Gellerschen experimentellen Werte, und zwar im gleichen Maßstabe der p- und t-Größen für die drei Kurven. Beobachtete Strecken ausgezogen. Vgl. auch die Gellerschen Figuren in dieser Zeitschr. **60**, 435 u. 437; **62**, 407.

Mechanik von Einkristallen und Aggregaten hier sogar einmal ab, so stehen noch andere Bedenken der Annahme entgegen, daß eine Verlängerung der Fließdruckkurve von Steinsalz in unbekannte Teile des Diagramms die Abszissenlinie von — 273° C gerade bei 19—20 t/qcm treffe, wie es die von A. Geller und O. Mügge aufgestellte Kurve *a* in Fig. 1 bekundet. Zunächst ist nämlich zu vermerken, daß bei der Geller-Müggeschen Kurvenzeichnung eine Extrapolation von — 76° bis — 273° C, also für rund 200° C, im Spiel ist, und weiterhin besitzen die von A. Geller selber ausgearbeiteten Fließdruckkurven von Bischofit und Carnallit (vgl. Fig. 1) Linienführungen, die sich bei tiefen Temperaturen ganz allmählich

der Abszissenachse nähern. In Ansehung solcher an diesen Salzen unter Benutzung der gleichen Apparatur festgestellten Kurven erscheint es mir nicht unbedenklich, dem unbekannten Teil der Steinsalzlinie den Verlauf *a* zu geben; die Kurve könnte ebensowohl etwa nach der Art des Typus *b* verlaufen. Aus den angeführten Gründen läßt sich, so lange keine experimentellen Festlegungen anstatt der tatsachenlosen unteren Gellerschen Extrapolationsstrecke vorliegen, nach meiner Überzeugung nur wie früher sagen, daß die in Rede stehende Geller-Müggeschen Annahme keine Berechtigung besitzt.

Institut f. Mineralogie u. Petrographie
d. Universität Leipzig. Mitteil. N. 188b.

XXII. Über gehemmtes Kristallwachstum.

Von

O. Mügge in Göttingen[1].

(Mit 16 Textfiguren.)

Inhaltsübersicht.

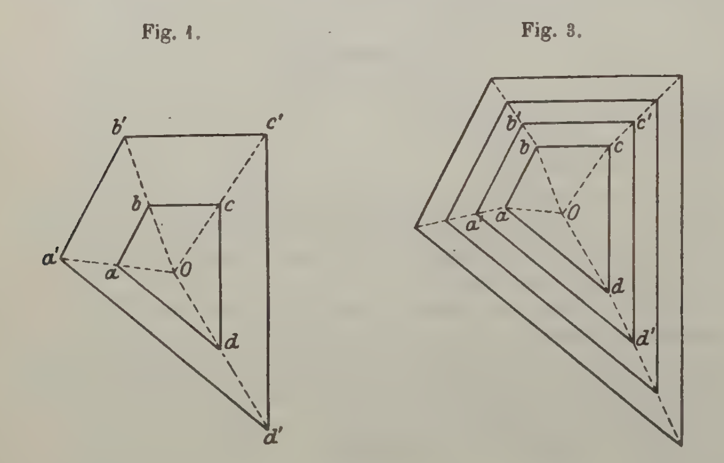
Das Wachstum eines Kristallpolyeders erfolgt derart, daß sich auf jeder Kristallfläche in der Zeiteinheit eine planparallele Schicht von bestimmter Dicke absetzt; die Dicke dieser Schicht, die Kristallisationsgeschwindigkeit, hängt nach den bisherigen Erfahrungen ab von der Zusammensetzung und Konzentration der Nährlösung, ihrer Temperatur, etwas vermutlich auch vom Druck, sie ist verschieden für kristallographisch verschiedene Flächen desselben Kristalls. Kinematisch läßt sich der Vorgang also so beschreiben, daß eine jede der vorhandenen Flächen sich mit einer bestimmten, von den genannten Faktoren abhängigen Geschwindigkeit parallel sich selbst in der Nährflüssigkeit vorschiebt. Beschränken wir uns auf die Flächen einer Zone, so wird also im Quer-

---

[1]) Zum Teil vorgetragen auf der Versammlung der deutschen mineralogischen Gesellschaft in Marburg. September 1924.

schnitt senkrecht zur Zonenachse eines von *O* (Fig. 1) aus gewachsenen Kristallpolyeders aus dem Umriß *abcd* etwa der Umriß *a′b′c′d′* werden, wobei sich die Abstände je zweier paralleler Umrißlinien wie die Geschwindigkeiten der entsprechenden Flächen verhalten. Charakteristisch für derartiges Wachstum ist, daß die Gratbahnen (das sind die Grenzlinien der Anwachsfelder der einzelnen Flächen) gerade Linien sind, die sich in demselben Punkt (Keimpunkt *O*) schneiden.

Um von den äußeren Bedingungen möglichst unabhängig zu werden, wollen wir im folgenden annehmen, daß es sich um das Wachstum eines Kristalls in seiner eigenen reinen Schmelze handelt — die Übertragung auf Lösungen scheint in der Theorie einfach zu sein —, dann ist also



die Zusammensetzung der Nährflüssigkeit konstant, die Temperatur an der Grenze des wachsenden Kristalls seine Schmelztemperatur; nehmen wir ferner an, daß der geringe Einfluß der Druckschwankungen zu vernachlässigen ist, so ist die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) einer jeden Kristallfläche eine für den Kristall charakteristische Konstante. Experimentelle Bestimmungen dieser Konstanten (mit Berücksichtigung ihrer Vektorialität) liegen bisher nur wenige vor; indessen scheint aus diesen, wie aus Messungen des umgekehrten Vorganges, der Abtragung, hervorzugehen, daß die Geschwindigkeiten mit der Richtung außerordentlich stark variieren, stärker als bei irgendeiner anderen bisher gemessenen Eigenschaft, sie ähneln darin anscheinend am meisten gewissen Kohäsionseigenschaften.

Nach dem kinematischen Zusammenhang zwischen der K.G. einer Fläche und ihrer Größe und Häufigkeit an Kristallen derselben Art, wie nach den Erfahrungen über die Struktur der Kristalle scheint es weiter,

daß die K.G. von der der Fläche zukommenden Besetzung hinsichtlich Zahl und Art der Atome abhängt. Daß dabei nicht die einzelnen Ebenen maßgebend sind, folgt allerdings schon daraus, daß jeder Kristallfläche i. A. ein ganzer Satz paralleler verschieden besetzter Netzebenen entspricht, die sich periodisch wiederholen. Immerhin ist der Einfluß der »Netzdichte« zweifellos ein großer und zwar scheint es, daß für Flächen mit komplizierten Indizes sehr große K.G. zu erwarten sind. Vielleicht ist sogar die Annahme berechtigt, daß eine obere Grenze für die K.G. ebensowenig existiert wie eine obere für die Maschenweite (= reziproke Netzdichte), während es andererseits sicher ist, daß es für jede Kristallart eine Flächenart gibt, welcher die größte, aber immer noch endliche Netzdichte zukommt, so daß anzunehmen ist, daß auch die K.G. ihrer langsamsten Fläche noch einen merklichen, endlichen Wert hat.

Fig. 2.

Daß die K.G., ebenso wie die Netzdichte, sich mit der Richtung unstetig ändere, scheint nicht ausgeschlossen, jedenfalls liegt keine Berechtigung vor, aus den Werten der K.G. für zwei nahe benachbarte Flächen auf zwischenliegende Werte für die zwischenliegenden Flächen zu schließen. Die Abhängigkeit der K.G. von der Richtung für eine Zone von Flächen ist also möglicherweise nicht durch eine stetige zusammenhängende Kurve darzustellen, es scheint vielmehr ratsam, nur die durch Messung ermittelten Werte, etwa durch vom Anfangspunkt abgetragene Strecken, einzutragen, wie es Fig. 2 für einen Quadranten, hinsichtlich der Flächen mit den kleinsten K.G. dieses Quadranten 1—8 schematisch darstellt. Zwischen den gezeichneten Richtungen hätte man sich noch zahllose andere mit größeren K.G. zu denken.

I. Hemmung des Kristallwachstums.

Wenn man sich nun einen kleinen Kristall (Keim) im Mittelpunkte eines großen, etwa kugelförmigen, Thermostaten wachsend denkt, dadurch, daß dem Thermostaten Wärme entzogen wird, und zwar so langsam, daß neue Keime nicht entstehen, so wird über einer sehr langsam wachsenden Fläche pro Flächen- und Zeiteinheit eine gewisse Menge von Kristallisationswärme frei werden. Ist die dem Thermostaten entzogene Wärmemenge pro Zeiteinheit so groß, daß die Temperatur an der wachsenden Fläche am Ende der Zeiteinheit wieder dieselbe ist wie am Anfang, nämlich die Schmelztemperatur, so wird die Fläche mit der höchsten ihr möglichen Geschwindigkeit sich vorwärts schieben, weil die Schmelztemperatur die höchste ist bei der die Reaktion flüssig →

kristallin überhaupt vor sich gehen kann. Würde der Schmelze pro Zeiteinheit mehr Wärme entzogen, so würde die Temperatur der Schmelze in der Nähe der wachsenden Fläche unter die Schmelztemperatur und damit die K.G. unter ihren Höchstwert sinken.

Eine schneller wachsende Fläche desselben Kristalls wird während der Zeiteinheit pro Flächeneinheit mehr Kristallisationswärme frei machen, es wird also die zur Erzielung der höchsten K.G. der ersten Fläche ausreichende Wärmeentziehung nicht genügen, um sie zum Wachstum mit ihrer höchstmöglichen K.G. zu befähigen, es wird sich am Ende der Zeiteinheit in ihrer Nähe Wärme angehäuft haben, die Temperatur über den Schmelzpunkt gestiegen sein, die Fläche schmilzt wieder ab, sie bremst sich gewissermaßen selbst und zwar auf den Wert der K.G. der ersten Fläche.

Wir können daher die Annahme machen, daß die dem Thermostaten entzogene Wärmemenge i. A. nur hinreicht, um einer gewissen Anzahl von Flächen (oder Flächenarten) von jener mit der langsamsten K.G. an bis zu einer anderen mit einer gewissen größeren Geschwindigkeit k ein ungehemmtes Wachstum zu gestatten, während alle Flächen, die mit einer Geschwindigkeit $> k$ bei stärkerer Wärmeentziehung wachsen könnten auf die Geschwindigkeit k gebremst werden. Wenn also auch schnellere Flächen am wachsenden Kristall erscheinen sollen, muß nicht nur eine kinematische Bedingung erfüllt sein (vgl. unten), sondern auch eine physikalische, nämlich eine gewisse Mindestgeschwindigkeit der Abkühlung.

Verlangsamt man die Abkühlung unter jenes Maß, das auch die langsamst wachsende Fläche erst zur Entfaltung ihrer maximalen K.G. befähigt, so werden alle anderen auch nur mit jener kleinen Geschwindigkeit wachsen, die noch unter dem Maximalwert der langsamsten Fläche liegt. Das Kristallpolyeder $abcd$ von Fig. 1 wird sich nun so vergrößern, daß daraus $a'b'c'd'$ von Fig. 3 (S. 416) entsteht: die Abstände der parallelen Seitenlinien sind nun alle gleich, die Gratbahnen aa', bb' usw. haben nicht mehr dieselbe Richtung wie die ursprünglichen Gratbahnen oa, ob usw. des Keimkristalls und der Kristall bleibt bei fernerem Wachstum sich selbst um so mehr ähnlich, je länger dieses gehemmte Wachstum andauert (genau erst nach unendlich langem Wachstum oder bei punktförmigem Keim).

Eine Kristallkugel, etwa entstanden durch einheitliche Kristallisation eines unterkühlten Tröpfchens, wird bei hinreichend gehemmtem Wachstum stets eine Kugel bleiben, ihre Oberfläche vertritt die Gesamtheit aller am Kristall möglichen Flächen, die aber nicht frei vorwärts eilen können sondern an die Oberfläche der sich langsam vergrößernden Kugel

gewissermaßen gefesselt sind. Wenn aber die Abkühlungsgeschwindigkeit hinreichend gesteigert wird, wird der Augenblick eintreten, wo die Flächen mit kleinster K.G. diese voll entfalten können, gewissermaßen bis zur Grenze ihrer Kraft beansprucht werden, so daß sie bei noch weiterer Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit hinter allen anderen, die noch schneller vorwärts können, zurückbleiben und nun als Kristallfacetten an der Kugel erscheinen. Nur diese Facetten, nicht die an die kugeligen Teile der Oberfläche gefesselt bleibenden, noch schnelleren Flächen, unterliegen dem kinematischen Wettbewerb untereinander und mit dem kugeligen Teil der Oberfläche, können auf Kosten der benachbarten Teile sich ausbreiten bis zu deren Vernichtung.

Diese Überlegungen werden qualitativ bestätigt durch die Beobachtungen von Nacken[1]). Als er Keime von Salol in ihre sehr langsam abkühlende Schmelze brachte, erhielt er Kristallkugeln, an denen nach Maßgabe der zunehmenden Abkühlungsgeschwindigkeit nach und nach ebene Kristallflächen als Facetten erschienen, die bei hinreichend langer Dauer des Versuchs schließlich die Reste der Kugelflächen verdrängten. Tammann[2]) möchte aus den Versuchen von Nacken schließen, daß bei ganz geringen Unterkühlungen in der Nähe des Schmelzpunktes die Vektoren der K.G. alle einander gleich werden. Das ist aber kaum anzunehmen, denn die Vektorialität ist ja lediglich eine Folge der kristallinen Struktur, nicht der äußeren Bedingungen des Wachstums.

Auch bei Eis I erhielt Nacken solche kristallographisch einheitliche Kugeln, aber hier gelang es nicht, durch Beschleunigung der Abkühlung Facetten an ihnen zu erzielen. Das wird erklärlich durch zwei schon von Nacken gewürdigte Eigentümlichkeiten des Eis I, nämlich die große Schmelzwärme und die ganz besonders große K.G. Tumlirz[3]) fand letztere bei — 0,74° zu 2,22 cm/min, bei — 4,60° schon zu 132,49 cm; inzwischen bekannt gewordene Versuche von Walton und R. C. Judd[4]) ergaben bei — 9,07° eine Steigerung der K.G. auf 684,0 cm/min. Dabei sind diese, z. B. gegenüber Salol außerordentlich hohen Werte anscheinend noch nicht die maximalen, da Röhrchen mit relativ dicken Wandungen benutzt werden mußten und also eine schnelle Wegführung der Kristallisationswärme nicht möglich war (in dünnwandigen Röhrchen gelang die Unterkühlung nicht mehr, es traten neue Keime auf).

1) Nacken, Neues Jahrb. f. Min. II, 158 (1915).

2) Tammann, Aggregatzustände, 265 (1923).

3) Tumlirz, Wien. Ber. IIa, **103**, 226 (1894).

4) Walton u. R. C. Judd, Journ. Phys. Chem. **18**, 722 (1914). Kleinere Werte, aber immerhin noch von derselben Größenordnung, geben Freundlich u. Oppenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **58**, 143 (1925) (285 cm/min bei — 7°).

Bei dem üblichen Verfahren der Bestimmung der K.G. durch Wachsenlassen von Kristallkeimen in Röhrchen hat man offenbar keine Garantie den Maximalwert der K.G. zu finden, d. h. ungehemmtes Kristallwachstum zu beobachten. Das läßt sich vielleicht erreichen, wenn man den Keim frei wachsen läßt wie es jetzt in der Technik bei der Herstellung der sogenannten Einkristalldrähte geschieht. Hier würde man vielleicht auch die K.G. der verschiedenartigen Flächen messen können, wenn man die kristallographische Orientierung des Keimes zur Fadenrichtung variierte. Es wäre dann die Höchstgeschwindigkeit zu suchen bei der noch Einkristalle bestimmter kristallographischer Richtungen erhalten werden können.

Bei der Seltenheit kugelförmiger »Einkristalle« ist es wohl erlaubt darauf hinzuweisen, daß in den Olivinen des Pallas-Eisens solche mit Kristallfacetten vorliegen. v. Kokscharow[1]) hat sie gemessen und festgestellt, daß diese Facetten sich zu den schärfsten Messungen eignen und die auftretenden Flächen dieselben sind die von G. Rose auch an normal entwickelten Kristallpolyedern von Olivin desselben Eisens beobachtet wurden. — Auch die ganz auffallende Rundung sämtlicher Orthoklase in manchen Rapakiwi-Graniten, vielleicht auch der Bronzite im Baste-Gestein sind möglicherweise auf gehemmtes Wachstum zurückzuführen; Facetten habe ich an ihnen nicht beobachtet, indessen liegt mir auch nur ein kleines Material vor.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für natürliche facettierte Kristallkugeln liefert anscheinend der rhombische Schwefel. W. Hartwig[2]) hat solche jüngst aus Steinsalz von Staßfurt beschrieben und mir liegen solche vor vom Schacht Plömnitz bei Bernburg, die, nur 0,5—2 mm groß, in ihrer Ausbildung als völlige Gegenstücke zu den Olivinen des Pallas-Eisens erscheinen, nur daß sie trotz (oder vielmehr vielleicht in Folge) ihrer Kleinheit vielleicht noch flächenreicher sind. Hartwig ist geneigt anzunehmen, daß die runden Teile ihrer Oberfläche durch teilweise Auflösung zustande gekommen sind, aber dann sollte man einen allmählichen Übergang der gerundeten Teile in die ebenen erwarten. Ein solcher Übergang findet aber nicht statt, vielmehr sind die Facetten so spiegelnd eben wie nur denkbar, die Grenzen zu den krummen Teilen natürlich krummlinig, aber ebene Kurven[3]), zum Teil haarscharf (auch noch unter dem Mikroskop!), die ebenen Flächen wie angeschliffen, nicht wie angeätzt, auch ohne Ätzfiguren. Die Facetten kommen ebenfalls

1) v. Kokscharow, Materialien. Min. Rußlands, vgl. bei Hintze, Handb. 2, 13.

2) Zentralbl. f. Min. A. 193 (1925).

3) Wie auch Hartwig richtig zeichnet; an der Grenze zu den ebenen Flächen gehen die Tangenten an die krummen ersteren nicht parallel.

öfter in ganz scharfen Kanten, ohne jede Zurundung zum Schnitt. Die krummen Oberflächen sind auch nicht etwa Abdruck der Wandungen des Steinsalzes, denn die Kristalle sind zum Teil in den viel größeren Mutterlaugeeinschlüssen frei beweglich. Ich möchte annehmen, daß hier (am Ufer etwa) abgerollte Schwefelstückchen, nachdem sie ganz (oder nahezu) schon zur Ruhe gekommen, sich noch langsam auf Kosten von zerfallendem Schwefelwasserstoff (der sich beim Öffnen der Mutterlaugeeinschlüsse bemerklich macht) vergrößert haben und daß deren Wachstum wegen der Umwachsung durch Steinsalz zu Ende ging, ehe der kinematische Wettbewerb zwischen krummen und ebenen Teilen und den letzteren unter sich beendet war. Man wird, wenn weiteres Material vorliegt, darauf achten müssen, ob nicht auch eines der unten angegebenen Merkmale gewachsener Facettenkugeln an ihnen zu beobachten ist.

Zu den Kristallkugeln mit Facetten zählen vielleicht auch die Glimmer in metamorphischen Gesteinen. Die in den Drusen der Auswürflinge der Mte. Somma aufgewachsenen Kristalle sind bekanntlich gut kristallisiert, mit meßbaren Randflächen. Die in denselben Stufen eingewachsenen Kristalle zeigen zwar ebene Flächen (001), aber sie sind seitlich zugerundet, ohne Kristallflächen. Dasselbe kann man beobachten an den eingewachsenen Glimmern der metamorphen Kalke von Pargas u. a. Daß (001) als Kristallfläche noch auftritt, würde darauf hindeuten, daß die K.G. der Basis erheblich kleiner war als die der Seitenflächen, was ja auch sonst wahrscheinlich ist[1]). In den Auswürflingen des Laacher See's sind nach R. Brauns[2]) die Biotite auch seitlich ganz scharf kristallographisch begrenzt, und man kann sich denken, daß dies darauf beruht, daß bei dieser »Pyrometamorphose« das Wachstum erheblich schneller von statten ging, weniger gehemmt war, als in den metamorphen Kalken.

Bei den Humiten der Mte. Somma beobachtet man analoges wie bei ihren Glimmern. Die in kleinen Drusen aufgewachsenen Kristalle sind bekanntlich äußerst flächenreich, die in denselben Stufen eingewachsenen zeigen gar keine Kristallflächen, nur rundliche Umrisse, wie sie ja auch in anderen metamorphen Kalken viel beobachtet sind; eine ausgezeichnete ebene Fläche, (001) der Glimmer entsprechend, fehlt hier. Der erstaunliche Flächenreichtum der aufgewachsenen vesuvischen Kristalle läßt sich durch die Annahme erklären, daß ihre Keime ursprünglich auch eingewachsen waren, aber durch Zertrümmerung oder Weglösung der Umhüllung frei gelegt und dadurch fluorhaltigen Fumarolen

---

1) Aber durchaus nicht immer zutrifft! Auch in metamorphen Kalken trifft man öfter Glimmerkörner, deren längster Durchmesser nicht || (001) liegt.

2) R. Brauns, Die krist. Schiefer des Laacher Seegeb. 1911, Taf. 15, Fig. 1, 2.

zugänglich wurden, die ihnen ein viel weniger gehemmtes Wachstum möglich machten als den eingeschlossenen Individuen. An den runden Körnern entstanden daher zahlreiche Facetten, die sich aber im kinematischen Wettbewerb zum großen Teil wieder vernichtet haben würden, wenn diese Periode wenig gehemmten Wachstums längere Zeit angedauert hätte. Da aber die Fumarolen bald wieder versiegten, kam es nicht zu längerem Wettbewerb, die zahlreichen schnellen Flächen blieben erhalten, die Kristalle aber auch nur klein.

Auch im sogenannten Kolophonit von Arendal u. a. O. könnte Vesuvian mit gehemmtem Wachstum vorliegen; seine auffallend glatten Körner zeigen zuweilen durchaus ebene Kristallfacetten[1]) (ohne Spuren von Anätzung u. dergl.), die nach ihren Indizes (100).(001).(111) zu den langsamsten gehören können. Die rundliche Begrenzung besteht nicht nur gegenüber anderen Körnern sondern auch gegenüber dem Kalk.

Bei dem anscheinend schwebend gebildeten, aber nur in Form rundlicher Körner, ohne Facetten, bekannten Pyrop scheint es mir zweifelhaft, ob hier gehemmtes Wachstum vorliegt; sein Vorkommen in Serpentin, der doch möglicherweise unter Mitwirkung basischer Restmagmen entstand, schließt starke Abschmelzung ursprünglicher Kristallpolyeder nicht aus.

Kristallkugeln, die als solche gewachsen sind, werden sich übrigens von ähnlichen durch Abschmelzung entstandenen Gebilden dadurch unterscheiden können, daß in ihnen etwa durch Einschlüsse, isomorphe Schichtung und ähnlich markierte Anwachszonen dem rundlichen Umriß parallel laufen, während diese Anwachslinien bei durch Abschmelzung aus Polyedern entstandenen Kugeln von den Umrißlinien durchschnitten werden und selbst Polygone bilden. Auch die Wände etwaiger Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse werden bei gewachsenen Kristallkugeln i. A. krummflächig sein.

Ein weiteres Kennzeichen gewachsener Kristallkugeln mit Facetten liegt in der Form der Gratbahnen ihrer Flächen.

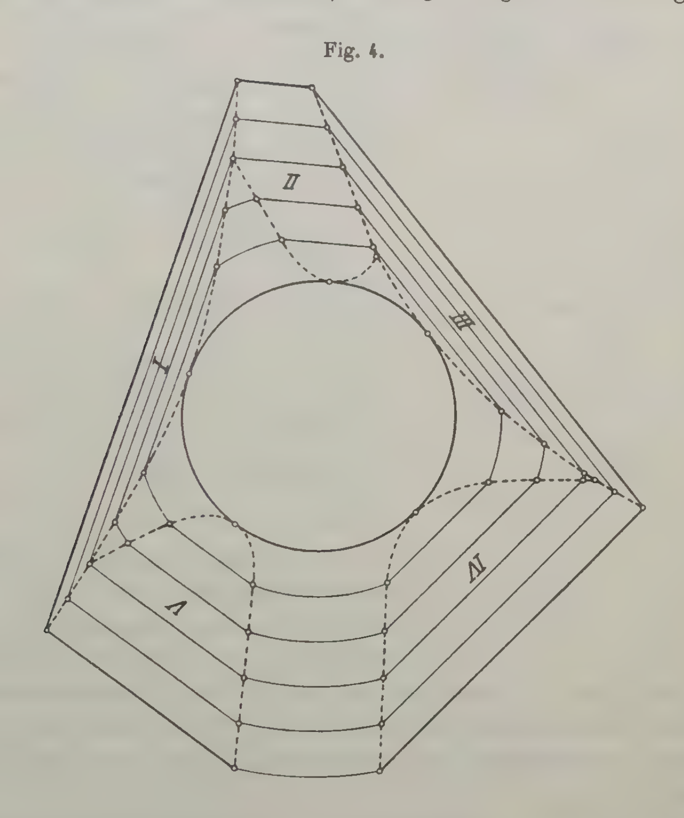
Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit einer Schmelze derart, daß sich an einer Kugel (Fig. 4) nur noch die Facetten I—V mit den Geschwindigkeiten I $<$ III $<$ IV $<$ V $<$ II bilden können, während alle anderen noch möglichen Flächen auf den Wert $k >$ II gebremst sind, so wird schon nach dem ersten in Fig. 4 gezeichneten Wachstumsstadium der zwischen den Flächen II und III liegende Teil der Kugeloberfläche in dem kinematischen Wettbewerb mit II und III verschwinden; der zwischen II und I und ebenso der zwischen I und V liegende Teil der Kugel-

---

1) Des Cloizeaux, Man. II, p. XXXII (1874).

oberfläche wird bis zum Schluß des dritten Wachstumsstadiums verschwinden, der zwischen III und IV gelegene erst im Beginn des vierten Stadiums, dagegen wird der zwischen IV und V gelegene Teil der Kugeloberfläche dauernd erhalten bleiben, sich sogar langsam etwas vergrößern,

Fig. 4.



so daß, solange k nicht zunimmt, keine Kristallfacette zwischen IV und V auftreten wird.

Während nun die Gratbahnen zwischen den Anwachsfeldern benachbarter Facetten gerade Linien sind, sind jene zwischen den Anwachsfeldern der Facetten und der Kugel Kegelschnitte, in Fig. 4 Hyperbeln, mit den Scheitelpunkten auf der Kugeloberfläche und wechselnder, z. T. sehr großer Öffnung. Gelingt es, diese Gratbahnen beim Wachstum erkennbar zu machen, so gibt ihre Ausmessung ein Mittel, das Verhältnis zwischen k (der »Geschwindigkeit der Kugel«) und der Geschwindigkeit der Facetten zu bestimmen[1]).

1) Man denke sich in Fig. 4 z. B. Einschlüsse von Mutterlauge längs der jeweiligen Oberfläche eingelagert.

Ist die »Kugelgeschwindigkeit« k, der Radius der Kugel anfangs r, die Geschwindigkeit einer Facette gleich $d < k$, so braucht letztere zum Zurücklegen der Strecke $OB = x$ (Fig. 5) die Zeit $\frac{x}{d}$; während dieser Zeit wächst der Radius der Kugel um die Strecke $k \cdot \frac{x}{d}$; es gilt also für den Punkt A der der Gratbahn zwischen dem Anwachsfeld AOB der Facette und dem Wachstumfeld der Kugel oberhalb AO angehört in bezug auf $OB = x$ und $AB = y$ die Gleichung

Fig. 5.

$$(x + r)^2 + y^2 = (x \frac{k}{d} + r)^2$$

$$y^2 = x^2 \frac{k^2 - d^2}{d^2} + 2xr \frac{k - d}{k} \quad \text{(I)}$$

das ist, da $k > d$ sein soll, die Gleichung einer Hyperbel mit $\frac{2rd}{k + d}$ als Hauptachse und dem Scheitelpunkt in O.

Für $r = 0$ wird $y = \frac{x}{d} \sqrt{k^2 - d^2}$, d. h. die hyperbolische Gratbahn geht in eine geradlinige über. Für $k = d$, also Gleichheit der Geschwindigkeit von Kugel und Facette, wird $y = 0$ für sämtliche Werte von x; das von der Hyperbel umschlossene Wachstumsfeld der Facette reduziert sich auf die Normale der Facette aus dem Kugelmittelpunkt; eine Abstumpfung der Kugel durch die Facette kann nicht entstehen.

Wir haben bisher vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit k mit der die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermostaten den Flächen höchstens zu wachsen gestattet konstant sei; wir wollen jetzt annehmen, daß sich k verringert auf einen Wert k' der nicht größer, sondern kleiner ist als die Geschwindigkeit der bis dahin entstandenen Kristallfacette SU, die sich (Fig. 6) im Abstande $RM = a$ vom Kugelmittelpunkt befinden mag.

Um die Strecke $RQ = x$ zurückzulegen, gebraucht die Facette die Zeit $\frac{x}{d}$, während derselben Zeit möge die Kugelfläche von S bis V fortgeschritten sein, die Strecke $SV = PT$ ist die Verlängerung jenes Radius $MS = r$ den die Kugel zur Zeit besaß als die Facette die Größe $\smile U$ erreicht hatte, P ein Punkt der neuen Gratbahn. Diese Verlängerung beträgt

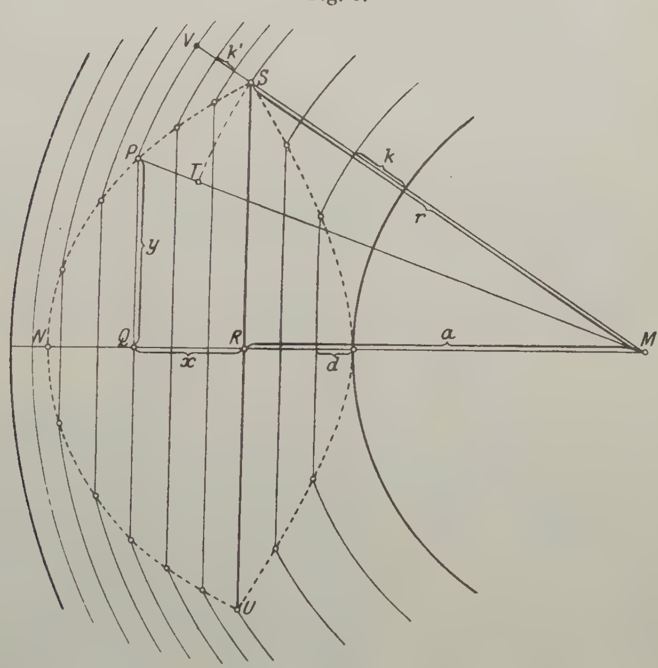
$$PT = x \cdot \frac{k'}{d},$$

für die Koordinaten von P in bezug auf den Anfangspunkt R gilt also:

$$y^2 + (x + a)^2 = \left(r + x\frac{k'}{d}\right)^2$$

$$y^2 = \left(\frac{x}{d}\right)^2 (k'^2 - d^2) + 2\frac{x}{d}(r \cdot k' - da) + r^2 - a^2. \qquad \text{(II)}$$

Fig. 6.



Setzt man hierin

$$\frac{x}{d} = z + \alpha \text{ und nimmt } \alpha = -\frac{a + r}{k' + d},$$

so wird $$y^2 = -z^2(d^2 - k'^2) + 2z(r \cdot d - a \cdot k'). \qquad \text{(III)}$$

Das ist in Rücksicht auf $d > k'$ die Gleichung einer Ellipse, deren einer Scheitelpunkt n den Abstand $+ d\frac{r - a}{d - k'}$ von R hat. Da die Kristallfacette die Geschwindigkeit d hat, so würde sie also nach Verlauf der Zeit $t = \frac{r - a}{d - k'}$ den Punkt n erreichen, d. h. verschwinden.

Derartige elliptische Gratbahnen können aber nicht realisiert werden; denn wenn auch unter der Bedingung $d < k$ zunächst eine

Facette an der Kugel entstanden wäre, würde doch deren Geschwindigkeit, sobald die der Kugel auf einen Wert $k' < d$ sinkt, ja selbst ebenfalls auf diesen Wert als den maximalen gestatteten zurückgehen. Die Gratbahn würde von $d = k$ an vielmehr parabolisch werden und auch bei weiterem Sinken des Temperaturgefälles (d. h. der gestatteten Maximalgeschwindigkeit) auch so bleiben. Denn setzt man in Gleichung (III)

$$x = \frac{u}{k},$$

so entsteht: $$y^2 = -u^2\left(\frac{d^2}{k'^2} - 1\right) + 2u\left(r\frac{d}{k'} - a\right)$$

daraus wird für $\frac{d}{k'} = n$

$$y^2 = -u^2(n^2 - 1) + 2u(rn - a). \qquad \text{(IV)}$$

Das ist die Gleichung einer Hyperbel, solange $n > 1$ ist, also die Kugelgeschwindigkeit größer als die der Facette, sie wird zur Gleichung einer Parabel für $n = 1$.

Setzt man in Gleichung (II) $k' = d$, so entsteht

$$y^2 = 2\frac{x}{d}(r \cdot d - a \cdot d) + r^2 - a^2$$

$$y^2 = (r - a)(2x + r + a) \qquad \text{(V)}$$

als Gleichung der Parabel bezogen auf den Anfangspunkt R in Fig. 6. Die Form der parabolischen Gratbahn ist unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit, abhängig lediglich vom Verhältnis der Größe der Ausgangskugel zur Größe der zuerst entstandenen Facette, d. h. von r und a. Auch wenn also die Geschwindigkeit der Kugel beliebig sinkt, bleibt die Form der Gratbahn jetzt unverändert, die Facette kann auch nicht wieder verschwinden; da sich aber die Schenkel einer Parabel mit wachsendem x immer mehr zur x-Achse neigen, wird der Flächeninhalt der Facette im Vergleich zur Oberfläche der Kugel immer kleiner.

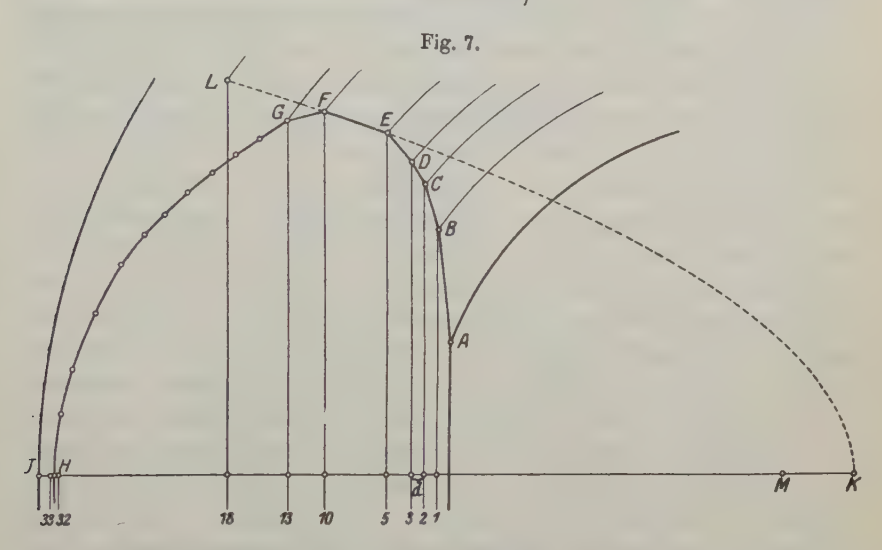
In Fig. 7 ist für je eine Zeiteinheit die Gratbahn bei sinkender Geschwindigkeit der Kugel und konstanter Geschwindigkeit der Facette dargestellt. Für die aufeinander folgenden Zeiteinheiten ist der Wert $n = \frac{d}{k}$ wie folgt angenommen:

$n = \frac{1}{5}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$ (Hyperbeln AB, BC, CD und DE mit abnehmenden Öffnungswinkeln).

$n = 1, 1, 1, 1, 1$ (Parabel FE; der rückwärtige Verlauf bis zum Scheitelpunkt K angedeutet, ebenso über F um 8 Zeiteinheiten hinaus bis L).

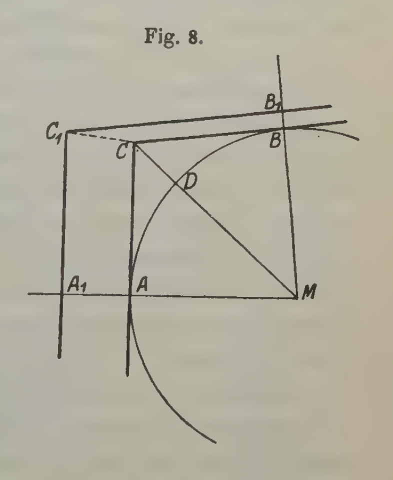
$n = \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 2, 2, 2 \ldots 2$ (nicht realisierbare elliptische Gratbahnen FG und GH; erst nach 32 Zeiteinheiten, entsprechend 32 Strecken d, würde die elliptische Bahn sich schließen können).

Fig. 7.



Die vorstehenden Betrachtungen scheinen geeignet einen Punkt hinsichtlich des Wachstums einer Kristallkugel aufzuklären, den auch Spangenberg[1]) bei der Beschreibung seiner Versuche berührt hat. Sind MA und MB (Fig. 8) die Normalen zweier beim Wachstum der Kugel entstehender benachbarter Facetten, so umschließen die als Tangenten an die Kugel gelegten Facetten mit der Kugeloberfläche einen Raum $ACBDA$, dessen Bedeutung zunächst unklar bleibt. Hat MA die Geschwindigkeit AA_1, MB die Geschwindigkeit BB_1, so erscheint CC_1 als Gratbahn, C als ihr Anfangspunkt. Wenn also nicht $ACBDA$ als Hohlraum bestehen bleiben und doch die Flächen MA und MB so wie in Fig. 8 (und analog bei Spangenberg und sonst üblich) gezeichnet, ihr Wachstum beginnen sollen, müßte die Geschwindigkeit der zwischen den Facetten liegenden Flächennormalen als unendlich groß gegenüber jenen von MA und MB angenommen werden.

Fig. 8.



1) Diese Zeitschr. **61**, 212 (1925).

Es ist nun zu bedenken, daß bei hinreichend großem Temperatur- (bzw. Konzentrations-)gefälle sich zwischen den Facetten MA und MB noch irgendeine Dritte entwickelt haben könnte, wenn nämlich ihre Geschwindigkeit kleiner als die ihrer Nachbarschaft, d. h. der Kugelfläche, wäre. Wenn eine solche Fläche zwischen MA und MB nicht zu beobachten ist, muß man schließen, daß die Geschwindigkeit aller zwischen MA und MB liegenden Flächen größer als die der Kugel ist. Spangenberg (l. c. S. 211) sagt: »Bei einer Versuchsdauer von 15—30′ kann man sehr schön die Anlage aller Flächen als kleine, sehr ebenflächig spiegelnde Tangentialebenen an der Kugel mit bloßem Auge beobachten«. Aber es sind natürlich nicht »Tangential«ebenen sondern einschneidende oder abschneidende Ebenen, dadurch charakterisiert, daß sie anfangs noch nicht in einer Kante zusammenstoßen, sondern zwischen sich noch Teile der Kugelfläche lassen. »Außer diesen neu angelegten Flächen zeigen sich aber auch noch den Zonen [110] entsprechende Großkreise auf den Kugeln, in denen scheinbar ohne jede Diskontinuität Reflex auf Reflex ins Auge gelangt, wie wenn die Kugel hier tatsächlich kugelförmig gewachsen wäre.« Ich möchte statt »scheinbar« »anscheinend« setzen und glauben, daß die Kugel tatsächlich weiter gewachsen ist und sich der Betrag auch durch Messungen der Kugeldurchmesser feststellen läßt. Man wird also durch diese Feststellungen, ebenso wie durch die oben angestellten Betrachtungen zu der Annahme genötigt werden, daß allen Flächen, die nicht als Facetten an der wachsenden Kugel erscheinen, eine gewisse, für alle gleiche Geschwindigkeit, die »Kugelgeschwindigkeit« zukommt, die größer ist als die der schnellsten beobachteten Facette zukommende. Dann muß die Konstruktion Fig. 8 mit nur gradlinigen Gratbahnen, wie sie meines Wissens bisher immer als richtig angenommen ist, durch eine solche wie Fig. 4 ersetzt werden, mit anfänglich hyperbolischen Gratbahnen. In dem Maße, wie die Größe der Facetten gegenüber der Kugeloberfläche zunimmt, die Facetten sich also tiefer in die wachsende Kugel einschneiden (verschwinden können die Facetten nicht wieder!), würde der Verlauf der Reaktion flüssig → kristallin sich verlangsamen[1]), wie es bei lediglich von Facetten begrenzten Kristallen infolge des kinematischen Wettbewerbs zwischen schnelleren und langsameren Flächen auch der Fall ist.

Ehe wir in eine weitere Erörterung der Versuche von Spangenberg eintreten, wird es nützlich sein, die Kinematik des Wachstums etwas näher zu betrachten.

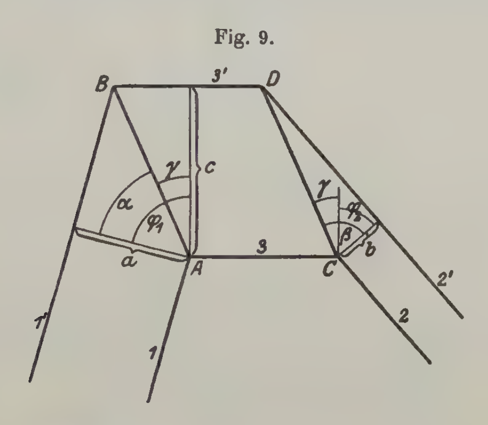
---

1) Berechnet auf gleiche wirksame Oberflächengröße; es ist aber zu bedenken, daß diese Oberflächengröße stetig zunimmt; die Verlangsamung braucht also zunächst nur relativ zu sein!

II. Zur Kinematik des Wachstums.

Die Fläche $3 = AC$ (Fig. 9) liegt mit 1 und 2 in einer Zone und bildet mit ihnen die (Normalen-) Winkel φ_1 und φ_2. Die Fläche 1 wachse mit der Geschwindigkeit a, Fläche 2 mit b, Fläche 3 mit c, so daß sie sich in der Zeiteinheit bis $1'$, $2'$ und $3'$ vorschieben. Soll 3 weder größer noch kleiner geworden sein, so müssen ihre Gratbahnen mit 1 und 2, nämlich AB und CD einander parallel sein, d. h. es ist dann $AB \# CD$.

Fig. 9.



Nennt man den Winkel zwischen den Normalen von 1, 2 und 3 einerseits und der Gratbahn $AB \parallel CD$ anderseits bzw. α, β und γ, so ist

$$AB = \frac{a}{\cos\alpha} = \frac{c}{\cos\gamma}; \quad CD = \frac{c}{\cos\gamma} = \frac{b}{\cos\beta},$$

also folgt, da $\alpha + \gamma = \varphi_1$, $\beta - \gamma = \varphi_2$ ist:

$$\frac{a}{\cos(\varphi_1 - \gamma)} = \frac{b}{\cos(\varphi_2 + \gamma)} = \frac{c}{\cos\gamma}.$$

Kehrt man diese Werte um und entwickelt, so ergibt sich:

$$\frac{\cos\varphi_1}{a} + \frac{\sin\varphi_1}{a} \cdot \operatorname{tg}\gamma = \frac{\cos\varphi_2}{b} - \frac{\sin\varphi_2}{b} \cdot \operatorname{tg}\gamma = \frac{1}{c}. \qquad \text{(VI)}$$

Die erste Gleichung (linke) von (VI) gibt:

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{\dfrac{\cos\varphi_2}{b} - \dfrac{\cos\varphi_1}{a}}{\dfrac{\sin\varphi_2}{b} + \dfrac{\sin\varphi_1}{a}}.$$

Setzt man diesen Wert von γ in die rechte Gleichung (VI) ein, so entsteht:

$$c = \frac{a \cdot \sin\varphi_2 + b \cdot \sin\varphi_1}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2)}. \qquad \text{(VII)}$$

Wenn die Fläche 3 größer werden soll, so muß also c einen kleineren Wert haben als in Gleichung (VII). Im übrigen gibt (VII) auch positive Werte von c, wenn $(\varphi_1 + \varphi_2)$ oder φ_2 oder φ_1 allein größer als 90° sind, sie ergibt dagegen negative für c, wenn $(\varphi_1 + \varphi_2)$ größer als 180° wird.

Für $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ wird $c = \frac{a + b}{2 \cos \varphi}$.

Dies kann eintreten auch ohne daß die Flächen 1 und 2 gleichartig sind und also auch $a = b$ wird, z. B. dann, wenn die Rhombendodekaederfläche (110) die Kante zwischen positivem und negativem Tetraeder abstumpft.

Für $\varphi_1 + \varphi_2 = 90°$ wird

$$c = a \cdot \sin \varphi_2 + b \cdot \sin \varphi_1 = a \cdot \sin \varphi_1 + b \cdot \cos \varphi_1.$$

Für $a = b$ wird

$$c = a \frac{\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2}{\sin (\varphi_1 + \varphi_2)}.$$

Für dieselben Flächen 1 und 2 ist $\varphi_1 + \varphi_2$ konstant $= s$, also $\varphi_2 = s - \varphi_1$ und die Gleichung (VII) nimmt die Form an

$$c = \frac{a \cdot \sin (s - \varphi_1) + b \cdot \sin \varphi_1}{\sin s}.$$

Differenziert man diese Gleichung nach c und φ_1, um zu ermitteln, bei welcher Lage die Fläche 3 ein Maximum der Geschwindigkeit annehmen darf ohne an Größe abzunehmen, so ergibt sich

$$0 = a \cdot \cos (s - \varphi_1) + b \cdot \cos \varphi_1,$$

oder, da $s - \varphi_1 = \varphi_2$ ist:

$$\cos \varphi_1 : - \cos \varphi_2 = a : b. \qquad \text{(VIII)}$$

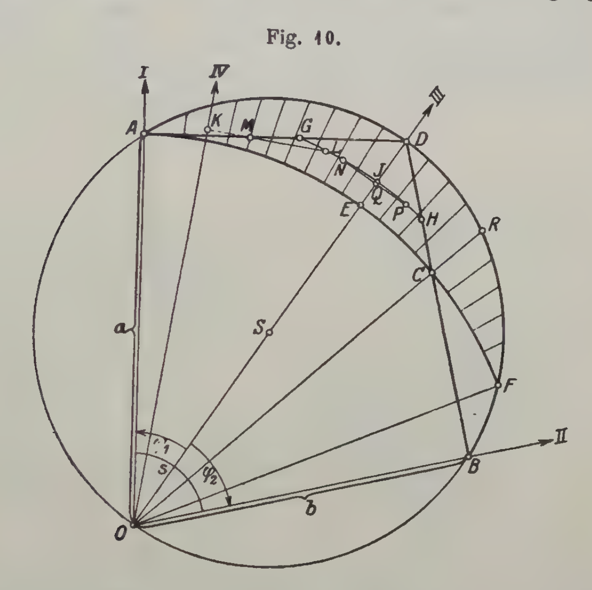
Dasselbe lehrt die Konstruktion Fig. 10. Alle Flächen, welche die Kante zwischen $OA = \text{I}$ und $OB = \text{II}$ noch eben berühren sollen, gehen durch den Punkt D. Legt man durch D und den Keimpunkt O einen Kreis mit dem Durchmesser DO, so geht er durch A und B und ebenso durch die Endpunkte der Geschwindigkeitsnormalen aller in D berührenden Flächen. Die (lediglich durch den kinematischen Wettbewerb mit den Flächen I und II bedingten) Maximal-Geschwindigkeiten sind den Längen der durch den Punkt O gelegten Sekanten des Kreises ADB vom Durchmesser OD gleich. Für die Winkel dieser Flächen und ihre Geschwindigkeiten gilt die Beziehung (VII).

Ist das Wachstum ungehemmt, so wird man, wenn zwischen I und II keine Abstumpfungen auftreten, i. A. schließen dürfen, daß unter den obwaltenden Wachstumsbedingungen allen zwischen I und II liegenden Flächen K.G. größer als OD zukommen. Schlägt man mit $OA = a$ als

Radius den Kreisbogen $AECF$, der mit dem Kreisbogen ADF ein sichelförmiges Flächenstück begrenzt, so erkennt man folgendes (Fig. 10):

In D abstumpfende Flächen, deren Normalen im Winkel AOF liegen, dürfen die K.G. der Fläche $I = OA$ je nach ihrer Lage zu OA um nicht mehr übertreffen, als durch die Länge der (nach O konvergierenden) Schraffen des sichelförmigen Gebietes angedeutet ist. Wenn das Wachstum gehemmt ist, z. B. alle Flächen gebremst auf den Wert $k > OD$, wird zwischen I und II auch kein Teil der kugeligen Wachstumsfläche auftreten können. Wenn aber die »Kugelgeschwindigkeit« $k < OD$, z. B. gleich OI ist, kann eine Kugelfläche in der Breite GH die Kante D wegnehmen, eventuell begleitet von Facetten NP mit der Geschwindigkeit $OQ < OI$ und ML mit der Geschwindigkeit $OK < OI$. Im Gebiete FOB aber können Flächen, deren Geschwindigkeit $> OA$ ist, überhaupt nicht auftreten. Wenn also anzunehmen ist, daß $OA = a$ und $OB = b$ die beiden kleinsten K.G. des Kristalls (in dem betrachteten Stück der Zone) sind, bleibt der Winkel FOB stets von Abstumpfungen frei.

Fig. 10.



Für den Winkel FOB findet man nach Fig. 10:

$$\sphericalangle FOB = \sphericalangle AOB - 2 \sphericalangle AOD = s - 2\varphi_1 \qquad \text{(IX)}$$

$$OD = \frac{a}{\cos \varphi_1} = \frac{b}{\cos (s - \varphi_1)}$$

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{b - a \cdot \cos s}{a \cdot \sin s}.$$

Setzt man diesen Wert von φ_1 in (IX) ein, so entsteht

$$\operatorname{tg} FOB = \frac{\operatorname{tg} s - \operatorname{tg} 2\varphi_1}{1 + \operatorname{tg} s \cdot \operatorname{tg} 2\varphi_1}.$$

Durch Entwicklung von $\operatorname{tg}(2\varphi_1)$ und Zusammenziehung ergibt sich schließlich

$$\operatorname{tg} FOB = \frac{(a^2 - b^2)\sin s}{2ab - (a^2 + b^2)\cos s}. \tag{X}$$

Hinsichtlich der Abstumpfungsfähigkeit von Kristallkanten mit verschieden großen Winkeln s lehren die Fig. 10 und 11 noch folgendes: Soll die abstumpfende Fläche zwischen I und II liegen, so muß $b:a > \cos s$ sein[1]; wenn $s > 90°$ ist, wird diese Bedingung für jeden beliebigen Wert

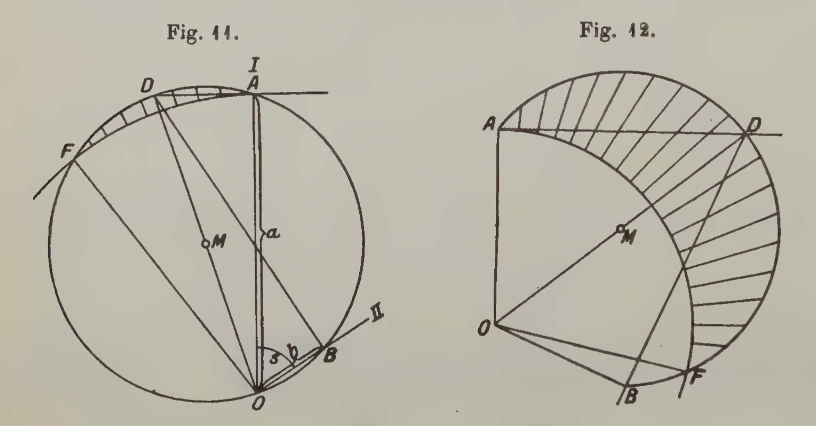


Fig. 11. Fig. 12.

von $b:a$ erfüllt, die Kante D liegt dann stets innerhalb des Winkels AOB (Fig. 12). Der Sichelraum ADF dehnt sich immer mehr aus, je größer der Winkel AOB der Flächennormalen wird. Nicht nur wird $\measuredangle FOB$ immer kleiner, sondern auch die Schraffen werden immer länger, die Beschränkungen in der Geschwindigkeit der in D abstumpfenden Flächen also geringer. Man wird also sagen können: ceteris paribus ist die Wahrscheinlichkeit der Abstumpfung einer Kante durch eine tautozonale Fläche um so größer, je schärfer die Kante ist.

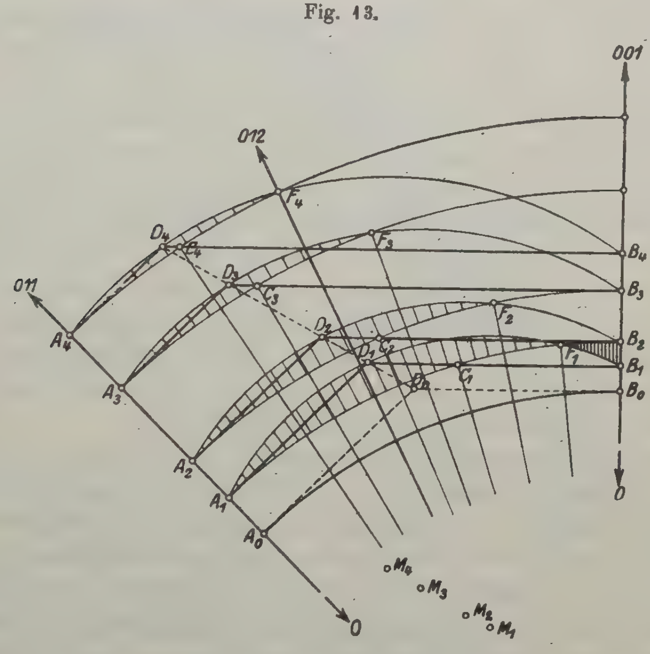
Spangenberg (l. c.) ging bei seinen Messungen der K.G. nicht von einem punktförmigen Keim, sondern von einer Kugel aus, deren Radius sogar gegenüber der Dicke der Anwachsschichten sehr groß war. Diesen Fall veranschaulicht Fig. 13 für die Zonen [001 : 110]. Der Radius der Kugel ist 100 mm; die Fläche (011) schiebt sich nach und nach von A_0D_0 über A_1D_1 ... in der Zeiteinheit um 8 mm vor, die Fläche (001)

1) Wenn $b:a < \cos s$ ist, liegt D und das Sichelgebiet nicht mehr zwischen I und II (Fig. 11).

von B_0D_0 über B_1D_1 ... um 4 mm (das entspricht nur ungefähr den Verschiebungen, die am Schluß der Spangenbergschen Versuche stattgefunden hatten)[1]. Trotz Konstanz von s, a und b bleibt jetzt das Sichelgebiet nicht konstant, sondern verkleinert sich mit fortschreitendem Wachstum und würde im Schnittpunkte der Gratbahn D_0D_n mit der Normalen von (011) verschwinden.

Um zu ermitteln, um wieviel die Kugel sich verdicken muß, damit dieses der Fall ist, ist zu bedenken, daß dann in Gleichung (X) $\sphericalangle FOB = s$

Fig. 13.



wird. Nennt man den Betrag um den die Kugel in der Richtung OA sich verdicken muß xa, so ist er also für die Richtung $OB = (001)$ gleich xb, und ist r wieder der Radius der Kugel im Anfang, so ist in Formel (X) zu setzen

$$r + xa \text{ statt } a,$$
$$r + xb \text{ statt } b,$$

so daß entsteht:

$$\operatorname{tg} FOB = \operatorname{tg} s = \sin s \frac{(r + ax)^2 - (r + bx)^2}{2(r + ax)(r + bx) - \cos s\,[(r + ax)^2 + (r + bx)^2]}$$

[1]) Davon, daß die Gratbahnen zwischen (011) und der Kugel und (001) und der Kugel anfänglich hyperbolisch sind, ist abgesehen, da es für das Verständnis des folgenden belanglos ist.

oder $(r + bx) = \cos s \,.\, (r + ax)$ [1])

$$x = \frac{r(1 - \cos s)}{a \cdot \cos s - b}. \qquad \text{(XI)}$$

Für die Verhältnisse der Fig. 13 findet man

$$a \cdot x = 141{,}5 \text{ mm},$$

d. h. die Kugel müßte sich um etwa das 1,4 fache ihres ursprünglichen Radius verdicken, damit Abstumpfungen der Kante [011 : 001] durch Flächen deren K.G. nicht kleiner als jene von (011) sind kinematisch unmöglich werden.

Die Fläche (012), die von Spangenberg als Abstumpfung zwischen (001) und (011) beobachtet wurde, kann, wenn ihre K.G. nicht etwa kleiner als die von (011) ist, wie aus Fig. 13 ersichtlich, nur bis zum Wachstumsstadium A_4 noch auftreten (wo der Radius der Kugel um etwa 55 mm [das ist ungefähr um die Hälfte] zugenommen hat), da ihre Normale dann durch einen Eckpunkt des Sichelgebietes $A_4D_4F_4$ geht. Im übrigen hat gerade diese Fläche im Anfang des Kugelwachstums in den Spangenbergschen Dimensionen eine solche Lage zum Sichelgebiet, daß ihr nahezu die größtmögliche K.G. (entsprechend der längsten Schraffe) gestattet ist. Bei Fortsetzung der Versuche über das Stadium A_4 hinaus könnte (012) nur dann noch als Abstumpfung zwischen (011) und (001) erscheinen, wenn ihre K.G. kleiner als die von (001) wäre, was nach Spangenbergs Messungen ausgeschlossen scheint.

Bis zum Wachstumsstadium A_1 (das ungefähr dem Ende der Spangenbergschen Versuche entspricht) ist der Winkel F_1OB noch sehr klein; nur in ihm könnten also die Normalen von abstumpfenden Flächen liegen, deren K.G. größer als die von (001) wären, ihre Geschwindigkeiten dürften aber gleichzeitig höchstens um die Länge der Schraffen im Gebiete $F_1B_1B_2$ [2]) die Geschwindigkeit von (001) übertreffen. Bei der Kleinheit des Winkels F_1OB_1 würden derartige Flächen sehr hohe Indizes haben, für welche also eine K.G. $< a$ wenig wahrscheinlich ist.

Im übrigen erhellt aus Fig. 13 im Vergleich mit Fig. 10 wie außerordentlich viel günstiger für die Erzielung flächenreicher Kristalle die Anwendung möglichst großer Kristallkugeln gegenüber der eines punktförmigen Keimes ist. Während z. B. bei letzterem keine Fläche, die zwischen (001) und (011) abstumpfen soll, die Geschwindigkeit von (011) erreichen darf (da das Sichelgebiet für $v_{001} : v_{110} = 1 : 2$ schon links von A zu liegen kommt), dürfen derartige Flächen selbst im Endstadium der

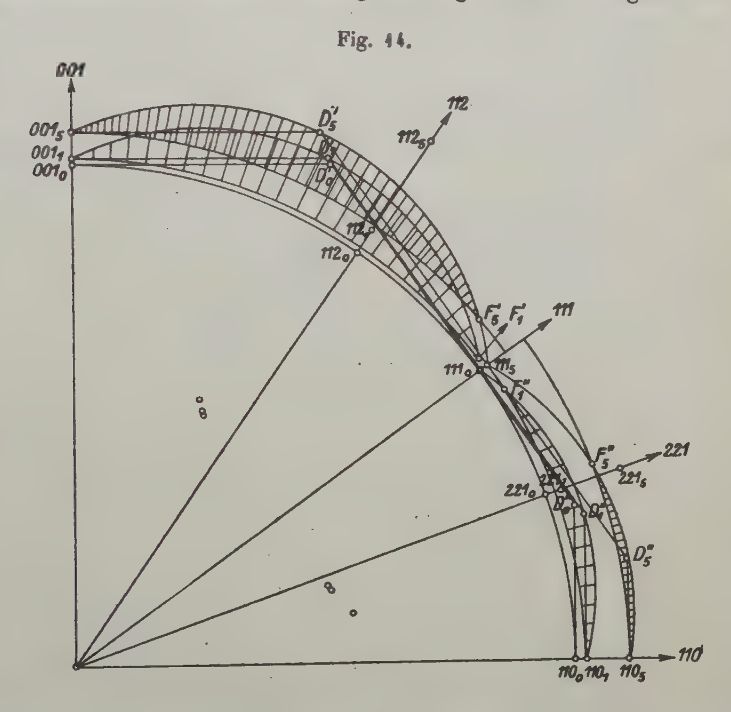
1) Diese Relation ist direkt aus Fig. 13 zu entnehmen, wenn man sich die Gratbahn D_0D_4 bis zum Schnitt mit (011) fortgeführt denkt.

2) Der Schnittpunkt des Kreises vom Radius OA_1 mit der Normalen von (001) fällt bei der Wahl $a : b = 2 : 1$ mit dem Punkte B_2 zusammen.

Spangenbergschen Versuche ($A_0 A_1 = 8$ mm, $B_0 B_1 = 4$ mm) je nach ihrer Lage im Winkel AOB bis nahe die doppelte Geschwindigkeit von (011) haben (8 + 6,8 mm).

Fig. 14 zeigt das Wachstum von (001), (112), (111), (221) und (110) an einer Kugel von 10 mm Radius nach Maßgabe von Spangenbergs Beobachtungen in $\frac{20}{3}$-facher Vergrößerung. Das Anfangsstadium ist

Fig. 14.



durch die Pole von 001_0, 112_0 usw. bezeichnet. Nach 72stündigem Wachstum hatten sich die Flächen um folgende Strecken verschoben:

111	um	0,038	mm
001	»	0,135	»
110	»	0,221	»
221	»	0,323	»
112	»	0,544	»

Da (111) die kleinste K.G. hat, sind die beiden Sichelfelder zwischen ihm und einerseits (001), andererseits (110) nach 72stündigem Wachstum gezeichnet. Man sieht, daß (112) noch weit unterhalb der ihm in dieser Wachstumsperiode gestatteten K.G. bleibt, ebenso auch (221)[1].

[1] Das sind die Schraffenlängen in der Richtung 112, bzw. 221 im Sichelfeld $001_1 D_1' F_1'$ bzw. $F_1'' D_1'' 110_1$.

Nach $5 \times 72 = 360$ Stunden Wachstum unter denselben Umständen würden aber sowohl 112_5 wie 221_5 aus den jetzt schon merklich eingeengten (in der Fig. 14 doppelt eng schraffierten) Sichelgebieten herausfallen und also längst verschwunden sein.

Ferner erkennt man, daß die Winkelausdehnung der Sichelgebiete nach dem ersten 72 stündigen Wachstum noch so groß ist, daß neben (112) bzw. (221) noch zahlreiche andere Flächen mit einfachen Indizes auftreten könnten. Ihre Geschwindigkeiten könnten größer sein als die von (001) bzw. (110), dürften aber zwischen (001) und (111) jene von (112) auch bei günstigster Lage nicht um viel mehr als das Doppelte überschreiten, zwischen (111) und (110) den doppelten Betrag von (221) nicht ganz erreichen.

Wenn aber das Wachstum so gehemmt ist, daß das Konzentrationsgefälle eine Geschwindigkeit die jene von (112) und (221) erheblich übertrifft, nicht mehr gestattet, so wird die Kugel selbst zwischen (001) und (112), zwischen (112) und (111), zwischen (111) und (221) und zwischen (221) und (110) als solche weiter wachsen und also ihre Oberfläche dort erscheinen. Spangenberg beobachtete in diesen 4 Zwischengebieten am Goniometer fortlaufende Lichtstreifen mit nur unsicher einstellbaren Maximis, so daß nicht sicher zu entscheiden war, ob sich darunter auch Kristallflächen befanden. Möglicherweise liegen hier aber auch schon die Grenzen der Methode der Wachstumsuntersuchung mit Kugeln, denn es ist zu bedenken, daß statt der Kugel in Wirklichkeit wohl Polyeder mit zahlreichen feinsten Bruchflächen vorlagen, in denen die Bildung neuer Facetten auch in den einspringenden Winkeln ähnlich wie in den Ätzgrübchen einsetzte; ferner, daß an Flächen unterhalb 0,1 mm Breite sich schon die Beugung bei Messungen am Goniometer bemerklich macht und zur Verschleierung der Orte rationaler Facetten beiträgt. Immerhin wären Messungen über das Wachstum auch der Kugel in den Gebieten zwischen den Facetten (001), (112), (111), (221) und (110) wünschenswert, schon um festzustellen, ob ihr Wachstum nach allen Richtungen (oder wenigstens im Mittel von Richtung und Gegenrichtung), gleichmäßig erfolgt oder nicht.

III. Variation der Hemmung in Zeit und Raum.

Die Entstehung kugelförmiger Kristallkeime wird man bei der Abkühlung einer Schmelze dann erwarten können, wenn ihre Abkühlung zu einer Zeit einsetzt, wo ihre Temperatur nur wenig über dem Schmelzpunkt liegt, so daß die Abkühlungsgeschwindigkeit bei Erreichung der Schmelztemperatur noch einen so kleinen Wert hat, daß selbst die langsamsten Flächen noch gehemmt werden. Kühlt sich dagegen die Schmelze

von einer Temperatur weit über ihrem Schmelzpunkt ab, so wird bei Erreichung des letzteren die Abkühlungsgeschwindigkeit schon so groß sein können, daß eine Hemmung nur noch für die schnelleren Flächen in Frage kommt. Beobachtungen außer den Nackenschen liegen darüber bisher anscheinend nicht vor.

Kugelförmige (oder genauer gesagt rundlich umgrenzte) Keime entstehen aber auch bei der Auflösung von Kristallpolyedern; sie können, wie oben dargelegt, derartige Formen bewahren, wenn das erneute Wachstum hinreichend gehemmt ist. Man wird i. A. geneigt sein anzunehmen, daß das Wachsen von Kristallen in Gesteinen, die einer Metamorphose unterliegen, nur sehr langsam vor sich gehen kann; namentlich dürfte das für die Neubildungen in kristallinischen Schiefern zutreffen, da die Veränderung ihrer Tiefenstufe auf denen die Neubildungen hauptsächlich beruhen, sehr langsam geschieht. Hier sollten also die Bedingungen für gehemmtes Wachstum gegeben sein, d. h. rundliche Keime sollten rundlich, allenfalls unter Entwicklung einzelner langsamer Facetten weiter wachsen, Kristallpolyeder sollten solche bleiben unter Bevorzugung der langsam, Ausschluß der rasch wachsenden Flächen.

Es ist nun in der Tat auffallend, wie häufig in solchen Gesteinen rundliche Kristalle oder an den Kanten gerundete Polyeder auch bei solchen Mineralen angetroffen werden, die unter anderen Verhältnissen in flächenreichen scharfkantigen Kristallen vorkommen. Außer den schon eingangs genannten (Humite, Vesuvian, Glimmer) wären hier noch folgende zu nennen:

Granaten, Skapolithe (auch Couzeranit), Pyroxene (auch Rhodonit) und Amphibole in Kalken, Willemit, Titanit, Apatit, Rotzinkerz, Spinelle, Zirkon. Daß die Zurundungen ihrer Kanten von Anätzungen herrühren, ist nicht gerade wahrscheinlich, denn ihre Kristallflächen tragen meist keine Ätzfiguren [1]).

Da die Entstehung von Flächen mit weniger einfachen Indizes wahrscheinlich an große Werte von k gebunden ist, wird man kaum erwarten dürfen, solche an Gemengteilen langsam metamorphosierter Gesteine anzutreffen, es ist also verständlich, daß diese, sofern sie nicht rundliche Formen annehmen, sich auf Formen mit einfachen Indizes beschränken.

1) Die gerundeten Flächen des Diamant scheinen dagegen anderen Ursprungs zu sein, sie tragen auch vielfach Ätzfiguren. — Es scheint mir möglich, daß, wenn von manchen Petrographen gewissen Mineralien eine große »Kristallisationskraft« zugeschrieben wird, dies nur bedeutet, daß das Mineral unter den fraglichen Umständen so schnell gewachsen ist, daß es Kristallflächen entwickeln konnte. Die Annahme einer großen »Kristallisationskraft« scheint mir nicht geeignet die Bildung von Kristallpolyedern zu erklären, abgesehen davon, daß die Kristallisationskraft meines Wissens niemals gemessen oder auch nur definiert ist.

Zur Erklärung dieser Tatsache, die schon öfter, zuerst wohl von Becke, hervorgehoben ist, wäre allerdings auch noch anzuführen, daß die Aussichten auch für die Erhaltung schneller Flächen stets geringer sind als für die Erhaltung langsamer; denn stets, wenn zeitweilig die Hemmung des Wachstums nachläßt, laufen die schnelleren Gefahr im kinematischen Wettbewerb mit den langsameren zu verschwinden, während Verstärkung der Hemmung sowohl langsame wie schnelle schützt. Die Flächenarmut der Porphyroblasten kristallinischer Schiefer und auch anderer sogenannter »schwebend« (in »festem« Gestein) gebildeter Kristalle fällt natürlich namentlich auf bei solchen Mineralien, die gleichzeitig in flächenreichen Kristallen in Drusen aufgewachsen bekannt sind, wo die leichtere Zirkulation von Lösungen ein stärkeres Konzentrationsgefälle und größere Werte von k möglich macht. Beispiele für solche einerseits flächenreiche, andererseits flächenarme Vorkommen sind:

Bleiglanz (Erzgänge; im Muschelkalk von Schlesien u. a.),
Pyrit (Drusen von Elba, Travensella u. a.; in Phyllit, Tonschiefer, Mergeln u. a.),
Magnetit (Drusen vom Vesuv u. a.; Phyllite und Chloritschiefer),
Spinelle (Drusen vom Vesuv; in metamorphen Kalken),
Eisenglanz (Klüfte der alpinen Glimmerschiefer usw. und Drusen der Erzlagerstätten; in Phylliten u. a.),
Quarz (Bergkristalle der Alpen, Drusen in Sedimenten und Graniten usw.; in Kalk, Gips u. a. eingewachsen),
Vesuvian (Drusen vom Vesuv; metamorphe Kalke vom Monzoni u. a.),
Humite (Drusen vom Vesuv; in metamorphen Kalken),
Biotit (Drusen vom Vesuv; in metamorphen Kalken u. a.),
Diopsid (Drusen von Ala u. a.; in metamorphen Kalken),
Granat (Drusen von Ala, Elba usw. mit sogenannten seltenen Flächen; Porphyroblasten der kristallinen Schiefer[1]),
Beryll (Drusen in Graniten u. a.; in metamorphen Schiefern),
Titanit (auf Klüften der alpinen Schiefer; in metamorphen Kalken u. a.),
Apatit (auf Klüften der alpinen Schiefer und in Drusen auf Erzgängen und in Graniten u. a.; in metamorphen Kalken u. a.).

Fast allgemein kann man sagen, daß alle flächenreichen Kristalle aus Drusen und Klüften stammen, aufgewachsen sind; aus Schiefern, Tonen, Kalken usw. sind solche kaum jemals isoliert worden (Ausnahmen vielleicht die Borazite der Salzlager).

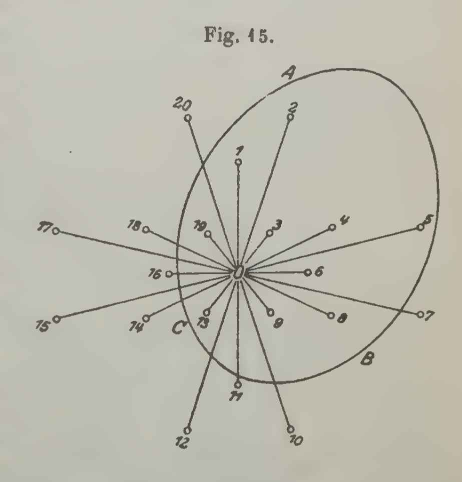
---

1) »Die aufgewachsenen Kristalle vergleichsweise flächenreicher als die eingewachsenen« nach Hintze, Handb. II, 47.

Räumliche Variation der Hemmung.

Wenn in Fig. 15 die Punkte 1, 2, . . . 20 die nach 2 zueinander senkrechten Linien symmetrische Verteilung der K.G. der Flächen einer Zone vorstellen, die Radiivektoren der ausgezogenen Kurve ABC von O aus dagegen die Variation von k in der den Kristall umgebenden Lösung[1]), so wird ein kugelförmiger Keim die Flächen 7, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18 und 20 (die außerhalb ABC liegen) nicht entwickeln können, wohl aber die übrigen, er wird also einen nach den beiden Symmetrielinien unsymmetrischen, verzerrten Kristall liefern. Sinkt jetzt k auf einen Wert der kleiner als die Geschwindigkeit der langsamsten Fläche 3 ist, so können alle bisher entstandenen Flächen und also auch die Verzerrung erhalten bleiben, da die schnelleren Flächen jetzt vor Vernichtung im kinematischen Wettbewerb geschützt sind. Behält dagegen k jenen großen Wert bei, der die Ausbildung der innerhalb ABC liegenden schnellen Flächen erlaubte, so wird der kinematische Wettbewerb nun doch ein ganz anderes Ergebnis haben können als wenn zunächst sämtliche Flächen 1—20 in modellartiger Symmetrie entwickelt wären.

Fig. 15.



Daß durch den Wechsel des Konzentrationsgefälles auch gewisse, der Symmetrie des Kristalls gehorchende Veränderungen des Habitus zustande kommen können, hat übrigens schon Johnsen[2]) zur Erklärung des bald hemiedrischen, bald holoedrischen Habitus der Zinkblende angenommen. Er sagt darüber: »Ein Oktaeder von Zinkblende werde in die übersättigte ZnS-Lösung gebracht. Diffundieren nun die Zn- und S-Ionen überall schneller an die Kristallflächen als sie von diesen fixiert werden können, so werden vier Oktaederflächen schneller wachsen, d. h.

1) Die Fig. 15 ist nur als Schema zu betrachten. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen sind der Deutlichkeit halber so stark verschieden gewählt, daß an einem punktförmigen Keim schon aus kinematischen Gründen kaum eine der schnelleren Flächen zur Entwicklung kommen könnte.

2) Johnsen, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **1**, 271 und 289, 1922. — Eine räumliche oder zeitliche Variation von k während des Wachstums eines Kristalls kommt hier allerdings nicht in Frage.

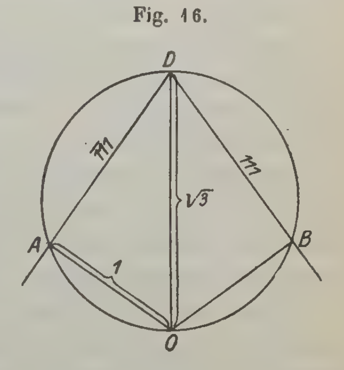
sich schneller in die Mutterlauge vorwärts schieben als die vier anderen, so daß die Kombination zweier ungleich großer Tetraeder oder gar nur ein einzelnes Tetraeder entsteht, also jedenfalls eine Gestalt von tetraedrischer Symmetrie; diffundieren die Ionen aber überall langsamer an die Kristallfläche als sie von diesen fixiert werden können, dann kann ein Oktaeder entstehen.« In letzterem Falle liegt das vor, was hier als gehemmtes Wachstum bezeichnet ist; es führt bei der Zinkblende zur Erhöhung der geometrischen Symmetrie von nur tetraedrisch auf holoedrisch, während die Hemmung bis unter die Geschwindigkeit der langsamsten Fläche bis zur höchsten denkbaren, nämlich der Kugelsymmetrie führt. Es ist selbstverständlich, daß man Johnsens Überlegungen auch zur Erklärung der scheinbaren Holoedrie mancher Kristalle von Borazit, Bittersalz, Schwefel u. a. anwenden kann. Andererseits ist es denkbar, daß die geometrische Symmetrie auch durch zu geringe Hemmung erhöht werden kann. Wenn man z. B. annimmt, daß am Rohrzucker die Flächen von $(1\bar{1}1)$ und $(0\bar{1}1)$ so große Geschwindigkeiten haben, daß sie bei wenig gehemmtem Wachstum bald im kinematischen Wettbewerb mit den anderen Formen verschwinden, wird die geometrische Symmetrie holoedrisch.

Die auffallende Mannigfaltigkeit der Kristalle selbst derselben Druse gegenüber der Einförmigkeit der schwebend gebildeten Kristalle derselben Art nicht nur hinsichtlich der Zahl der auftretenden Formen sondern auch ihrer Größe und Verzerrung wird wohl zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß in Drusen Konzentration, Zusammensetzung und Temperatur viel schneller wechseln als um eingewachsene Kristalle, so daß die Hemmung in weiten Grenzen schwankt und so bald viele, bald gar keine der schneller wachsenden Flächen, bald nur diese, bald auch jene Fläche derselben einfachen Form entsteht. Man erinnere sich dagegen der regelmäßigen und gleichförmigen Ausbildung der Kristalle, z. B. von Borazit desselben Vorkommens, von Granat in kristallinem Schiefer, von Zunyit in seinem tonigen Einbettungsmittel, von Magnetit und Pyrit in Phyllit, von Dolomit und Quarz in dichtem Gips, von Quarz in Kalkstein (Suttrop), um nur hochsymmetrische Kristalle anzuführen. Alle diese sind »eingewachsen« und also anscheinend unter erheblichen äußeren Hemmnissen gewachsen, aber doch modellartig ausgebildet. Aus Drusen und Spalten dagegen kann man nur selten modellartige Kristalle gewinnen. Der, wie es scheint, ziemlich allgemein verbreitete Glaube, daß flächenreiche Kristalle gerade bei langsamem Wachstum entstehen, scheint mir nur insofern berechtigt, als bei länger anhaltendem raschem Wachstum die schnelleren Flächen länger Gefahr laufen im Wettbewerb zu unterliegen.

Um möglichst unverzerrte Kristalle zu erzeugen, wird man u. a. auch dafür sorgen müssen, daß räumliche Ungleichheiten der Hemmung rings um den wachsenden Kristall vermieden werden, z. B. durch Rotieren lassen des Keimes oder, wenn viele Keime gleichzeitig und möglichst gleichartig wachsen sollen, durch sog. »Kristallisation in Bewegung«.

Skelettbildung. Wenn bei hinreichender Hemmung des Wachstums Kristallkugeln entstehen, bedeutet dies zugleich eine Reduktion der wachsenden Oberfläche auf ein Minimum und eine Rationierung der sparsam zufließenden fixierbaren Nahrung auf gleichmäßige Oberflächenverteilung anstatt der vektoriellen Verteilung bei polyedrischen Kristallen. Wenn umgekehrt die Menge der fixierbaren Nahrung größer ist als der Aufnahmefähigkeit der vorhandenen Oberfläche entspricht, entstehen i. A. neue Keime. Je größer ihre Zahl ist, desto größer wird i. A. die relative Oberfläche (= Gesamtoberfläche durch Gesamtvolumen). Wird ihre Zahl sehr groß, ihr Abstand also sehr gering, so wäre es denkbar, daß sie orientierend aufeinander wirkten, d. h. daß die Keime bei hinreichender Annäherung sich parallel orientierten und beim Weiterwachsen zu einem einheitlichen Kristall sich vereinigten. Beobachtungen die dies bestätigen liegen bisher nicht vor; sie zeigen vielmehr, daß nun gewissermaßen neue Keime an jenen Stellen in Parallelstellung mit dem schon vorhandenen Kristall entstehen, wo das Wachstum am wenigsten gehemmt ist, nämlich in der Nähe der schärfsten Ecken und Kanten. Dabei kann die Hemmung in den Flächenmitten so groß sein, daß sie im Wachstum weit zurückbleiben und der Kristall also am Schluß des Wachstums ein Skelett bildet (obwohl die Zunahme der Hemmung die gegen Ende des Wachstums immer eintreten wird, etwas ausgleichend zwischen Flächenmitten und Kanten wirken muß).

Fig. 16.



Ein derartiger Vorgang wäre namentlich dann zu erwarten, wenn die K.G. relativ groß gegenüber dem Keimbildungsvermögen (Kristallisationsvermögen, K.V.) wäre und zugleich so starke Vektorialität der K.G. bestünde, daß die K.G. der die Skelette begrenzenden Flächen viel kleiner ist als die der nächst schnelleren Flächen. Hat z. B. an einem regulär holoedrischen Kristall die Oktaederfläche die kleinste K.G. (gleich 1), während die aller anderen Flächen mehr als $\sqrt{3}$ beträgt, so kann keine Abstumpfung der Kante $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ eintreten (Fig. 16). Dem Übermaß

an fixierbarer Nahrung könnte nun dadurch abgeholfen werden, daß Kristalle entstehen, die lediglich von schneller wachsenden Flächen z. B. (100) begrenzt sind. Da dies bei der angenommenen Skelettbildung nicht geschieht, muß man wohl schließen, daß dann auch bloß von (100) begrenzte Keime gegenüber den von (111) begrenzten nicht bestandfähig sind.

Schluß.

Es ist in Vorstehendem wesentlich nur an solche Hemmungen des Wachstums gedacht, die aus beschränktem Temperatur- (bzw. Konzentrations-)gefälle der Nährlösung entspringen. Unter der Annahme, daß Flächen mit komplizierten Indizes große K.G. zukommt, erscheint danach der Flächenreichtum der Kristallpolyeder dadurch beschränkt, daß k praktisch nicht beliebig weit gesteigert werden kann und diese Unmöglichkeit erscheint also auch als eine physikalische Wurzel des Gesetzes der einfachen Indizes.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß auch Zusätze zur Nährlösung die K.G. beträchtlich verändern können[1]) und da diese Zusätze, wie bekannt, von den Anwachsfeldern verschiedenartiger Kristallflächen i. A. ungleich stark aufgenommen werden, wird auch das Verhältnis ihrer K.G. und damit der Habitus durch Zusätze verändert werden müssen, womit ja zahlreiche alte Erfahrungen stimmen.

Ferner gibt es aber noch rein mechanische Hemmungen auf die ich früher[2]) hingewiesen habe; darüber hoffe ich demnächst Näheres mitteilen zu können.

Eingegangen den 8. August 1925.

1) Vgl. Walton und Judd l. c. und Walton und Alb. Braun, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 317 (1916).

2) O. Mügge, Gött. Nachr. Geschäftl. Mitt. 1919.

XXIII. Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer.

II. Mitteilung: Die Muskovite der Pegmatite. I. Teil.

Von

Johann Jakob in Zürich.

In einer ersten Mitteilung[1]) wurde an Hand von acht chemischen Analysen schwedischer Manganophylle gezeigt, daß den Mineralen der Biotitreihe einfache stöchiometrische Verhältnisse zugrunde liegen. Eine Interpretation dieser Zahlenverhältnisse konnte jedoch nicht gegeben werden.

Seither wurden diese Verhältnisse an zahlreichen gewöhnlichen Biotiten und Phlogopiten festgestellt; darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Es mag nun interessieren, wie sich die eigentlichen Tonerdeglimmer, und unter diesen speziell die Muskovite, in dieser Hinsicht verhalten. Ist es tatsächlich so, daß den Muskoviten untergeordnet sogenannte Biotitsubstanz beigemengt ist, etwa in Form von Mischkristallbildung, oder lassen sich die komplexen Zusammensetzungen der Tonerdeglimmer etwa auch anders interpretieren? Diese Frage soll in der vorliegenden Arbeit etwas diskutiert werden.

Um in späteren zusammenfassenden Arbeiten die Literaturzitate möglichst zu vereinfachen, werden die chemischen Analysen durch sämtliche »Beiträge« hindurch fortlaufend numeriert. Allen denjenigen, die durch gütiges Überlassen von Untersuchungsmaterial das Gelingen dieser Arbeit förderten, sei hier bestens gedankt. Die Untersuchung erstreckt sich über pegmatitische Muskovite von folgenden zehn Lokalitäten:

Nr. 9. Schwach rosafarbiger Muskovit aus rotem Turmalinpegmatit, unterer Bahnhof, Laufenburg. Dr. H. Suter, Laufenburg.

Nr. 10. Gelblicher Muskovit, aus zinnführendem Pegmatit, Otjimbojo, Südwestafrika. Privatdozent Dr. E. Reuning.

Nr. 11. Gelblicher Muskovit, aus einem Zweiglimmerpegmatit be Claro (Tessin), südlich am Bach des Val del Molino, unterhalb des Klosters. P. Knoblauch, Bellinzona.

---

1) Diese Zeitschrift **61**, 155 (1925).

Nr. 12. Grünlicher Muskovit, aus dem Salbande eines Pegmatits, der Beryll, Turmalin, Apatit und Uranerze führt. Donkerhuk, Südwestafrika. Privatdozent Dr. E. Reuning.

Nr. 13. Apfelgrüner Muskovit aus ½ m mächtigem Pegmatit im Tonalit, Val Melera, Morobbia, Tessin. P. Knoblauch, Bellinzona.

Nr. 14. Schwach grauer Muskovit, aus einem sehr muskovitreichen Pegmatit, der außer Muskovit nur Feldspat und Quarz enthält. Aus dem Steinbruch westlich der Tessinbrücke bei Bellinzona.

Nr. 15. Gelblicher Muskovit, aus einem Pegmatit, der einen Peridotitstock durchsetzt. Monte di Daro, östlich von Bellinzona in 890 m Höhe. P. Knoblauch, Bellinzona.

Nr. 16. Rotbrauner Muskovit, in großen Platten, aus einem Pegmatit bei Kodarma bei Gya, Bengalen, Britisch-Indien. S. K. Ray, Calcutta, z. Z. in Zürich.

Nr. 17. Grauweißer Muskovit, aus einem Pegmatit, Val Somvix, Kt. Graubünden. Prof. Dr. P. Niggli.

Nr. 18. Grünlicher Muskovit in 5 cm großen Blättern aus einem Quarz-Muskovitschiefer, pegmatitische Randfacies eines praetriadischen (aber postvaristischen) kleinen Lakkolithen. Rossa, Val Calanca, Tessin. Dr. E. Kündig.

Zu den chemischen Analysen ist noch folgendes zu bemerken. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchungen bald, daß auch hier bei diesen Glimmern straffe stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten auftreten. Um diese Zahlenverhältnisse einigermaßen gut zu fassen, mußte von den analytischen Daten ein besonders hoher Genauigkeitsgrad gefordert werden. Die chemisch-analytische Methode wurde deshalb in der Weise gewählt und ausprobiert, daß sämtliche Daten der Analyse auf die erste Dezimale genau sind; Schwankungen sollen erst in der zweiten Dezimale auftreten. Dieser hohe Genauigkeitsgrad wird nicht nur für SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 usw., sondern auch für die Trennung der Komponenten Fe_2O_3 und FeO gefordert. Daß dieser Forderung Genüge geleistet werden muß, werden die noch folgenden Berechnungen genugsam zeigen. Die chemische Untersuchung ergab nun nebenstehende Daten.

Alle diese Untersuchungen wurden an mikroskopisch vollständig reinem Material durchgeführt. Der hohe SiO_2-Gehalt bei Nr. 18, ebenso der außergewöhnlich hohe Gehalt an TiO_2 bei Nr. 14 und 18 ist deshalb nicht etwa auf noch vorhandene Verunreinigungen oder Einschlüsse zurückzuführen. Wie die spätere Berechnung zeigt, gehören diese ausnahmsweise hohen Werte zur Eigenschaft der betreffenden Minerale. Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung ist der relativ hohe Gehalt an Na_2O

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
SiO_2	45,18	44,85	45,56	45,09	45,16	45,26	45,93	46,21	46,16	50,79
TiO_2	0,26	Spur	0,47	0,20	0,25	1,20	0,29	0,34	0,24	1,10
Al_2O_3	36,62	36,95	35,78	34,32	33,69	32,77	33,45	38,10	35,63	26,53
Fe_2O_3	2,76	1,54	1,92	3,31	4,44	3,85	2,68	1,97	1,60	2,94
FeO	0,00	1,36	0,51	1,43	0,50	0,64	0,65	0,00	1,63	1,34
MnO	Spur	Spur	0,11	0,07	Spur	0,04	0,03	Spur	Spur	0,05
MgO	0,00	0,00	0,94	0,06	0,08	0,74	1,58	0,06	0,51	2,80
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na_2O	1,22	1,78	1,07	3,77	1,04	1,93	1,06	0,73	1,14	1,01
K_2O	9,48	9,13	10,03	8,10	9,37	10,42	9,88	8,98	9,74	9,71
$(+110^\circ) H_2O$	4,61	4,08	3,72	3,80	5,56	3,20	4,51	3,63	3,34	3,90
$(-110^\circ) H_2O$	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F_2	—	0,57	—	—	—	—	—	0,11	0,00	—
	100,13	100,26	100,13	100,15	100,09	100,05	100,06	100,13	99,99	100,17
$F_2 = O$		0,24						0,05		
		100,02						100,08		

bei Analyse Nr. 12. Auffallend ist, daß bei keinem dieser Glimmer auch nur eine Spur CaO gefunden wurde. Diese Tatsache drängt mich zu der Vermutung, daß diejenigen Glimmeranalysen der Literatur, die CaO aufweisen, entweder an unreinem Material (Apatiteinschlüsse) ausgeführt wurden, oder aber hierzu unreine Chemikalien verwendet wurden. In dieser Ansicht werde ich noch bestärkt durch den Umstand, daß ich bei 20 bereits ausgeführten Biotitanalysen nirgends CaO gefunden habe.

Für die Molekularprozente ergeben sich folgende Werte:

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
SiO_2	49,80	49,56	50,86	50,29	48,53	51,50	49,77	52,20	52,08	54,04
TiO_2	0,21	0,00	0,40	0,17	0,20	1,03	0,24	0,29	0,20	0,88
Al_2O_3	23,81	24,08	23,57	23,58	21,35	22,00	21,38	25,38	23,72	16,65
Fe_2O_3	1,16	0,64	0,81	1,39	1,80	1,66	1,10	0,84	0,68	1,18
FeO	0,00	1,26	0,48	1,34	0,45	0,61	0,59	0,00	1,55	1,19
MnO	0,00	0,00	0,11	0,07	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,05
MgO	0,00	0,00	1,57	0,10	0,13	1,26	2,56	0,10	0,86	4,45
Na_2O	1,31	1,91	1,16	4,09	1,09	2,14	1,12	0,80	1,25	1,05
K_2O	6,69	6,46	7,16	5,78	6,45	7,58	6,85	6,49	7,04	6,62
H_2O	17,02	15,09	13,88	14,19	20,00	12,18	16,36	13,70	12,62	13,89
F_2	—	1,00	—	—	—	—	—	0,20	0,00	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die zu diesen Analysen gehörenden optischen Daten seien nachfolgend zusammengestellt. Die optischen Achsenwinkel wurden mit dem Adamschen Achsenwinkelapparat bestimmt. Die Brechungsindizes wurden teils mit dem Totalreflektometer (10, 11, 12, 15, 16), teils nach der Einbettungsmethode (9, 13, 14, 17, 18) bestimmt.

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
α	1,557	1,553	1,544	1,560	1,557	1,537	1,542	1,553	1,556	1,556
β	1,593	1,584	1,592	1,593	1,594	1,594	1,594	1,592	1,597	1,599
γ	1,598	1,590	1,599	1,598	1,599	1,598	1,602	1,599	1,603	1,602
$2V$	41°20′	46°20′	41°24′	41°44′	40°30′	36°10′	40° 8′	43°20′	42°00′	29°20′
$2E$	68 26	77 00	68 34	69 18	67 00	59 22	66 20	72 00	69 48	47 48

Über die chemische Konstitution.

Den Muskoviten wird ziemlich allgemein die stöchiometrische Formel $(SiO_4)_3Al_3KH_2$ zugeschrieben. Es gelingt aber in den seltensten Fällen eine chemische Analyse auf diese Formel zu verrechnen, selbst dann nicht, wenn man annimmt, daß irgendein mehr oder weniger komplexes Silikat zweiwertiger Elemente isomorph beigefügt ist.

Ohne zu große Hypothesen zu machen, dürfen wir annehmen, daß die vierwertigen Elemente (Si und Ti) einander isomorph vertreten, desgleichen auch die dreiwertigen (Al und Fe''') und ebenso die zweiwertigen (Fe'', Mn'' und Mg). Betrachten wir für obige Analysen die molekularen Verhältnisse, zum Beispiel des Wassers zu den Alkalien, ferner die der Säureanhydride ($SiO_2 + TiO_2$) zu den Sesquioxyden ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$), desgleichen das Verhältnis der Sesquioxyde zu der ΣR_2O, H_2O, RO, so ergeben sich folgende Zahlenwerte:

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
$H_2O:R_2O$	2,128	1,803	1,668	1,437	2,653	1,253	2,052	1,879	1,322	1,810
$RO_2:R_2O_3$	2,002	2,002	2,102	2,105	2,105	2,210	2,225	2,001	2,141	3,080
$R_2O_3:(R_2O, H_2O, RO)$	0,998	1,000	1,001	0,937	0,823	0,993	0,817	1,244	1,047	2,069

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes:

1. Verhältnis $K_2O:H_2O$.

   Von einem Verhältnis $K_2O:H_2O = 1:2$ kann keine Rede sein. Allein diese zehn Analysen zeigen schon eine Schwankung zwischen den extremen Werten 1 : 1,437 und 1 : 2,653; wie weit diese Schwankung überhaupt geht, werden spätere Untersuchungen zu zeigen haben.

2. Verhältnis $RO_2:R_2O_3$.

   Hier scheinen deutlich einfache stöchiometrische Verhältnisse aufzutreten. Es sind besonders drei Verhältniszahlen, die hier deutlich zum Vorschein kommen:

   zirka 2,000 bei den Analysen 9, 10, 16,
   » 2,100 » » » 11, 12, 13,
   » 2,200 » » » 14, 15.

   Daß hier einfachere Verhältnisse auftreten als bei $K_2O:H_2O$ erscheint plausibel. Die dreiwertigen Elemente werden weniger leicht vierwertige substituieren und umgekehrt, als dies unter

Elementen gleicher Wertigkeitsstufe der Fall sein wird; kontinuierliche Verhältniszahlen werden hier deshalb unwahrscheinlich.

3. Verhältnis $R_2O_3 : (R_2O, H_2O, RO)$.

Auch hier ist ein Auftreten einfacher Verhältniszahlen erkennbar. Wenigstens zeigen die Analysen 9, 10, 11 und 14 nahezu die Zahl 1.

Der Vergleich dieser Verhältniszahlen zeitigt aber besonders ein Resultat: Diese zehn Glimmeranalysen lassen sich keinesfalls auf eine gemeinsame Formulierung zurückführen. Es wird wohl ein Grundschema geben, von dem die verschiedenen Glimmer in verschiedener Richtung (wenn man diesen Ausdruck gebrauchen darf) abweichen. Dieses Grundschema dürfte in der rein stöchiometrischen Formel

$$(SiO_4)_3Al_3R_3'$$

zu finden sein. R_3' soll zum Ausdruck bringen, daß H und K, bzw. Na bis zu gewissen Grenzen einander beliebig ersetzen können.

Das verschiedentliche Abweichen der Muskovitzusammensetzung von einem Grundschema oder -typus, dem theoretischen Muskovitmolekül, ist wohl am geeignetsten in folgender Weise zu veranschaulichen. Aus jeder der zehn Analysen werde so viel von dem theoretischen Muskovit formuliert, als überhaupt möglich ist, d. h. bis mindestens einer der hierzu nötigen Komponenten aufgebraucht ist. Die Molekularzahlen der Überreste seien dann in folgender Tabelle zusammengestellt. Ausgehend von den Molekularprozenten ergeben sich dann die Zahlen:

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
SiO_2:	—	2,64	6,86	2,52	2,43	8,73	5,05	10,51	10,46	19,26
Al_2O_3:	—	1,26	2,18	—	—	1,76	—	5,16	3,49	—
FeO:	—	1,26	2,16	1,51	0,58	1,91	3,18	0,10	2,41	5,69
H_2O:	—	—	—	0,09	4,39	—	1,85	—	—	3,73

Hierbei umfaßt SiO_2 ebenfalls TiO_2, Al_2O_3 ebenfalls das dreiwertige Eisenoxyd, während FeO die Summe der zweiwertigen Oxyde darstellt. Die Analyse 9 geht somit glatt in das theoretische Muskovitmolekül auf, während alle übrigen in der verschiedensten Weise von einem sogenannten Idealtypus abweichen. Besonders interessant ist hierin Analyse 16, bei welcher merkwürdigerweise ein Überschuß an Tonerdesilikat auftritt.

Eine sonderbare Stellung scheint das FeO, d. h. die Oxyde der zweiwertigen Metalle, einzunehmen. Aus Nr. 10, 11, 14 und auch 17 geht hervor, daß RO offenbar die Stelle des Wassers und der Alkalien einnimmt. Versuchen wir deshalb von dieser Annahme aus unsere Formulierungen. Als Ausgangsformel sei hier gleich die bimolekulare Formel

$(SiO_4)_6 Al_6 K_2 H_4$ gewählt; es zeigt sich nämlich, daß auf diese Weise merkwürdig einfache Zahlenverhältnisse auftreten. Um die analytischen Daten möglichst objektiv zu verwerten, seien die Indizes, wie in der früheren Arbeit, mit Dezimalen angegeben.

Nr. 9. $(SiO_4)_6 Al_6 K_{1,930} H_{4,070}$.

Nr. 10. $(SiO_4)_6 Al_6 K_{2,032} H_{3,660} Fe''_{0,154}$.

Nr. 11. $90,24\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,050} H_{3,414} Mg_{0,268}$
$+ 9,76\ (SiO_4 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,025} H_{1,707} Mg_{0,134}$.

Nr. 12. $90,01\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,474} H_{3,526}$
$+ 3,64\ (SiO_4 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,237} H_{1,763}$
$+ 6,35\ (SiO_5 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,237} H_{1,763} Fe''_3$.

Nr. 13. $90,03\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{1,954} H_{4,016}$
$+ 9,97\ (SiO_4)_6 Al_3 K_{0,977} H_{12,591} Fe''_{0,716}$.

Nr. 14. $80,09\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,468} H_{3,048} Mg_{0,242}$
$+ 19,91\ (SiO_4 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,234} H_{1,521} Mg_{0,121}$.

Nr. 15. $79,73\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,128} H_{3,872}$
$+ 20,27\ (SiO_5 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,064} H_{4,162} Mg_{1,887}$.

Nr. 16. $80,07\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,084} H_{3,916}$
$+ 19,93\ (SiO_5 SiO_2)_3 Al_6$.

Nr. 17. $59,98\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,380} H_{3,620}$
$+ 30,79\ (SiO_5 SiO_2)_3 Al_5 K_{1,190} H_{1,810}$
$+ 9,23\ (SiO_4)_6 Al_5 K_{1,190} Mg_3$.

Nr. 18. $29,86\ (SiO_4)_6 Al_6 K_{2,582} H_{3,418}$
$+ 35,83\ (SiO_4 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,291} H_{1,709}$
$+ 34,31\ (SiO_5 SiO_2)_3 Al_3 K_{1,291} H_{4,087} Mg_{1,811}$.

Aus diesen Formulierungen geht hervor, daß diesen Mineralen noch nicht näher erklärbare, einfache stöchiometrische Verhältnisse zugrunde liegen. Wenn man bedenkt, daß die Gruppe $(SiO_4)_2$ gerade so gut als $(SiO_6 SiO_2)$ geschrieben werden kann, so lassen sich diese Muskovite auf Salze folgender Säuretypen zurückführen.

$$[SiO_4 SiO_2]$$
$$[SiO_5 SiO_2]$$
$$[SiO_6 SiO_2].$$

Daß diese Säureradikale sich gegenseitig vertreten können, wenn auch bloß in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen, ist sehr einleuchtend.

Unter Berücksichtigung dieser Annahme und unter Anwendung koordinativer Schreibweise lassen sich die obigen Formulierungen in der folgenden Weise modifizieren:

Nr. 9. $\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{1,930}\\H_{4,070}\end{matrix}.$

Nr. 10. $\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,032}\\H_{3,660}\\Fe_{0,154}\end{matrix}.$

Nr. 11. $90,24\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,050}\\H_{3,414}\\Mg_{0,268}\end{matrix} + 9,76\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,025}\\H_{1,707}\\Mg_{0,134}\end{matrix}.$

Nr. 12. $90,01\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,474}\\H_{3,526}\end{matrix} + 6,35\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,237}\\H_{1,763}\\Fe_3\end{matrix}$

$+ 3,64\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,237}\\H_{1,763}\end{matrix}.$

Nr. 13. $90,03\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{1,954}\\H_{4,046}\end{matrix} + 9,97\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{0,977}\\H_{12,591}\\Fe_{0,716}\end{matrix}.$

Nr. 14. $80,09\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,468}\\H_{3,048}\\Mg_{0,242}\end{matrix} + 19,91\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,231}\\H_{1,524}\\Mg_{0,121}\end{matrix}.$

Nr. 15. $79,73\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,128}\\H_{3,872}\end{matrix} + 20,27\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,064}\\H_{4,162}\\Mg_{1,887}\end{matrix}.$

Nr. 16[1]. $80,07\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,084}\\H_{3,916}\end{matrix} + 19,93\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]Al_5.$

Nr. 17. $59,98\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,380}\\H_{3,620}\end{matrix} + 30,79\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_4\\K_{1,190}\\H_{1,810}\end{matrix}$

$+ 9,23\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_4\\K_{1,190}\\H_{1,810}\\Mg_3\end{matrix}.$

[1] Hier wurde die geringe Spur von 0,10 Mol% MgO in der Formulierung nicht extra ausgeschieden, sondern direkt zu H_2O gerechnet.

$$\text{Nr. 18.}\quad 29{,}86\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_{2,532}\\H_{3,418}\end{matrix} + 34{,}31\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,291}\\H_{4,087}\\Mg_{1,811}\end{matrix}$$

$$+ 35{,}83\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_{1,291}\\H_{1,709}\end{matrix}$$

Zum Vergleich mit Nr. 18 sei hier noch die Formulierung eines rubidium- und cäsiumhaltigen Lepidolithes von Nubeb bei Usakos, Südwestafrika, angeführt[1]. Die Übereinstimmung in deren Bau ist eine überraschende.

$$30{,}09\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\R_6\end{matrix} + 11{,}42\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\R_9\end{matrix}$$

$$+ 25{,}82\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\R_3\\H_6\end{matrix}$$

$$+ 30{,}52\left[Al\left(Si\begin{matrix}O_3\\F_2\end{matrix}SiO_2\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\R_3\end{matrix}$$

$$+ 2{,}15\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\R_3\end{matrix}$$

In dieser Formulierung des Lepidolithes bedeutet R nur Alkalimetalle.

Diese letzten Formulierungen der Muskovitanalysen gestatten nun mit Leichtigkeit einige Gesetzmäßigkeiten über den Bau dieser Glimmerminerale herauszulesen.

1. Das Verhältnis der Alkalien zu Wasser ist ein wechselndes und verschiebt sich wohl kontinuierlich. Wie weit diese Schwankungen gehen, kann noch nicht vorausgesehen werden.
2. Die zweiwertigen Oxyde FeO, MnO und MgO substituieren mit ziemlicher Sicherheit das Wasser; manchmal sind sie eben nur in Spuren vorhanden, so daß ihre Rolle nicht leicht erkannt werden kann. Fälle, wie sie Nr. 10 repräsentieren, dürften häufig sein.
3. In den seltensten Fällen dürfte eine Glimmeranalyse auf ein einziges Molekül verrechnet werden können; meistens werden zu einer Formulierung zwei, ab und zu auch drei Teilmoleküle nötig sein. Die Teilmoleküle werden charakterisiert durch folgende Radikale:

$$\underset{A.}{[Al(SiO_6SiO_2)_3]}\qquad \underset{B.}{[Al(SiO_5SiO_2)_3]}\qquad \underset{C.}{[Al(SiO_4SiO_2)_3]}$$

---

1) Herr Privatdozent Dr. E. Reuning hatte die Freundlichkeit, mir dieses Untersuchungsmaterial zur Verfügung zu stellen. Die analytischen Daten werden an anderer Stelle publiziert.

4. Die Verteilung dieser Teilmoleküle ist immer derart, daß das molekulare Verhältnis $A:(B+C)$ eine einfache rationale Zahl ergibt. Bis jetzt wurden folgende Verhältnisse gefunden:

   1 : 0 bei Nr. 9, 10.

   9 : 1 bei Nr. 11, 12, 13.

   8 : 2 bei Nr. 14, 15, 16.

   6 : 4 bei Nr. 17.

   3 : 7 bei Nr. 18 und dem erwähnten Lepidolith.

   Auch das Verhältnis der Teilmoleküle B und C zueiander scheint oft ebenfalls ein einfaches rationales zu sein. Es wurde gefunden

   $A:B:C$
   6 : 3 : 1 bei Nr. 17,
   6 : 7 : 7 bei Nr. 18 (bzw. $3 : 3\frac{1}{2} : 3\frac{1}{2}$).

5. Sauerstoffärmere Radikale können, wohl durch sekundäre Basenanlagerung, in sauerstoffreichere Radikale übergehen. Ein Beispiel hierfür liefern Nr. 11 bis 13. Das Molekül

$$\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K\\H_2\end{matrix}$$

von Nr. 11 kann durch Anlagern von FeO und dergleichen teilweise oder vollständig in das Teilmolekül

$$\left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K\\H_2\\Fe_3\end{matrix}$$

wie bei Nr. 12, übergehen. Durch weiteres Anlagern von Basen oder auch Wasser kann die noch höhere Stufe erlangt werden, beispielsweise

$$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K\\H_2\\Fe_6\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K\\H_{14}\end{matrix}$$

analog wie bei Nr. 13. Wie gerade das Beispiel Nr. 13 zeigt, sind aber diese beiden Moleküle, wenngleich beide vom Hexa-oxo-säuretypus sind, dennoch nicht identisch; sie unterscheiden sich in den Basen.

Ein ähnliches Beispiel zeigen auch Nr. 14 und 15. Wie wir von einem Aufbau von einem Tetra-oxo-typus zu einem Penta- oder Hexa-oxo-typus spechen können, so kann umgekehrt auch von einem stufenweisen Abbau gesprochen werden. Der ganze besprochene Prozeß wäre einfach rückläufig zu denken. Ein Beispiel dieser Art haben wir wohl in Nr. 16, wo das eine Teilmolekül bis zum Tonerdesilikat abgebaut ist, wohl einfach durch Abwandern von Alkalien und Wasser. Vielleicht gehört auch Nr. 17 in diese Kategorie; das Molekül vom Penta-oxo-typus hat sich wohl durch Abspalten und Wegwandern von Kaliumalumiat und Wasser aus dem Hexa-oxo-typus gebildet, etwa nach der Gleichung:

$$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\K_2\\H_4\end{matrix} \rightarrow \left[Al(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_4\\K\\H_2\end{matrix} + \left[AlO_3\right]\begin{matrix}K\\H_2\end{matrix}.$$

Nun noch einige Bemerkungen zu Nr. 18. Schon die rein analytischen Daten, Gewichtsprozente sowohl als auch Molekularprozente, zeigen hier einen abnorm hohen Gehalt an SiO_2, dazu kommt dann noch ein außergewöhnlich hoher TiO_2-Gehalt. Derart säureanhydridreiche Muskovite dürften sehr selten sein, normalerweise finden sie sich in Pegmatiten nicht. Man kennt aber eine Abart von Muskovit oder besser Sericit, den sogenannten Phengit, der unter dem Ruf steht, besonders kieselsäurereich zu sein. Den Phengitanalysen ist aber schwer zu trauen. Da diese Phengite meistens sehr kleine bis mikroskopisch kleine Blättchen darstellen und deshalb sehr innig mit den übrigen gesteinsbildenden Mineralen, besonders Quarz, verwachsen sind, wird es sehr schwer fallen, dieses Mineral vollständig quarzfrei zu isolieren. Der Verdacht, der hohe Gehalt an SiO_2 könnte von mechanisch beigefügtem Quarz herrühren, ist somit nicht unbegründet. Nun haben wir aber in dem Glimmer Nr. 18 einen pegmatitischen Glimmer aber vortriadischer Intrusion, also metamorph. Daß diese immerhin 5 cm großen Blättchen eine Metamorphose durchgemacht haben, zeigt die schiefrige Textur des betreffenden Pegmatites; die Muskovitblättchen sind alle in planparallelen Schichten angeordnet. Wir dürften es in diesem Muskovit Nr. 18 wohl mit einem sehr großblättrigen Phengit zu tun haben. Das Auffinden dieses Pegmatits bzw. Muskovits wirft infolgedessen neues Licht auf das Phengitproblem. Es ist also zu erwarten, daß besonders SiO_2-reiche Muskovitvarietäten unter den Produkten der Gesteinsmetamorphose zu finden sein werden. Untersuchungen in dieser Richtung sollen in Angriff genommen werden.

Schlußbemerkung.

Die in dieser Arbeit entwickelten Formeln sollen keineswegs eine endgültige Lösung der Konstitutionsprobleme des Muskovits sein. Sie sollen vorderhand nichts anderes darstellen als eine geeignete Formulierung, um aufgefundene Gesetzmäßigkeiten möglichst gut hervortreten zu lassen. Ein abschließendes Resultat muß späteren Arbeiten vorbehalten werden.

Zürich, Mineralog.-petrogr. Institut
der Eidg. Technischen Hochschule.

Eingegangen den 5. Sept. 1925.

XXIV. Über allgemeine Zusammenhänge zwischen Struktur der Kristallbaugruppen und kristallographischer Metrik der Kristallgebilde.

Von

E. Herlinger in München.

Inhalt.

A. Allgemeiner Teil.

I. Vorbemerkungen.

Die vorliegenden Ausführungen haben den Zweck, von dem Zustandekommen der Kristallgestaltung ein möglichst einfaches Bild zu entwerfen, das einerseits dem Stande der heutigen physikalischen Kenntnisse hinreichend gerecht wird und andererseits die kristallographischen Zusammenhänge sowie den chemischen Aufbau der kristallisierten Substanzen in weitestem Umfange zusammenfassend betrachten läßt.

Zu diesem Zwecke genügen die derzeitigen experimentellen Kenntnisse sowie die bereits vorhandenen theoretischen Überlegungen nicht. Es müssen noch weitere, nur durch ihren Anwendungswert sich als berechtigt erweisende Annahmen gemacht werden.

Es ist zu berücksichtigen, daß erfahrungsgemäß zwischen den einzelnen Gitterzentren, die von positiven Ladungen besetzt sind, Abstände bestehen, die größenordnungsmäßig mit den mittleren Bahnradien der

stabilen kernfernen[1]) Elektronenbahnen eines freien Atomes vergleichbar sind. Infolgedessen ist es äußerst wahrscheinlich, daß sich die kernfernen Elektronen benachbarter Baugruppen[2]) in ihren Bahneigenschaften gegenseitig beeinflussen können.

Die Möglichkeit einer gegenseitigen Bahnbeeinflussung von Elektronen, die zu verschiedenen Gitterpunkten gehören, läßt wiederum vermuten, daß das metrische Verhalten eines Gittersystems durch diese Bahnstörungen in wesentlichem Umfange mitbestimmt ist. Damit ergibt sich als nächstliegende Aufgabe, über den Umfang dieser Störungen und ihren Zusammenhang mit dem metrischen Verhalten eines Kristalles einige Klarheit zu bekommen.

II. Der Kristallaufbau.

Stellt man sich vor, die einzelnen Bausteine eines Kristalles würden sich bei seiner Entstehung unendlich langsam annähern, so kann man den Vorgang der Kristallbildung und damit den der gegenseitigen Bahnbeeinflussung der verschiedenen Ladungen in mehrere Phasen willkürlich zerlegen.

Zu diesem Zwecke bedarf es zuvor nur noch einer Annahme über das Zahlenverhältnis der Kerne zu den Elektronen innerhalb der einzelnen Bausteine. Man braucht dabei für den vorliegenden Zweck nur zu unterscheiden:

1. Baugruppen mit relativ wenig kernfernen Elektronen;
2. Baugruppen mit relativ viel kernfernen Elektronen.

Bei beiden Baugruppenarten vermitteln die kernfernen Elektronen den Gitterzusammenhalt. Aber währenddem bei der ersten Sorte die Kern-Elektronanziehung[3]) die einzelnen negativen Ladungen so stark einander annähert, daß deren Abstoßung einen beträchtlichen Grad aufweist, findet bei der zweiten Sorte in der Hauptsache nur mehr eine gegenseitige Abstoßung der gesamten negativen Hüllen (Ionenaußenschalen) statt. Die beiden Baugruppentypen zeigen also im wesentlichen ihre Verschiedenheit in dem Grade der gegenseitigen Baugruppenabschirmung durch negative Ladungen.

---

1) In den vorliegenden Ausführungen werden der Einfachheit halber diejenigen Elektronenbahnen, die sich bis an die Peripherie der Atome erstrecken, als kernfern bezeichnet.

2) Über »Baugruppe« siehe etwa P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie I, 2. Aufl., 1924. — In dem Vorliegenden werden die einzelnen Baugruppen durch eckige Klammern gekennzeichnet werden. Beispiel: Die Baugruppe des Zinks: [*Zn*] und des Schwefels: [*S*] im Zinksulfid [*Zn*][*S*].

3) Unter Kern-Elektronanziehung ist hier und weiterhin die gegenseitige Anziehung zwischen Kernen und Elektronen verschiedener Baugruppen zu verstehen.

Erstes Stadium des Kristallaufbaues.

In der ersten Phase der gegenseitigen (praktisch unendlich langsamen) Annäherung zweier künftiger Baugruppen eines Kristalls unterscheiden sich die beiden Baugruppentypen noch nicht sehr wesentlich. Bei allen beiden ist die Annäherung verursacht durch die Anziehung zwischen den einzelnen Kernen und den gesamten die Kerne umhüllenden Elektronenwolken, da der Unterschied in der Entfernung der einzelnen Elektronen der gleichen Wolke vom anziehenden Kern noch weitgehend vernachlässigt werden kann.

Durch die große Zahl kernferner Elektronen der zweiten Baugruppensorte kann in besonderen Fällen die Annäherungsmöglichkeit eines Elektrons in den verschiedenen Raumrichtungen nicht gleich günstig sein. Dies kann eine Richtungseinstellung der Bahnen der sich heranbewegenden Baugruppen zur Folge haben.

Wesentlich ist also für dieses Stadium das Auftreten merklicher Anziehungskräfte bloß zwischen den Kernen und den Elektronen benachbarter Baugruppen. In Sonderfällen der zweiten Baugruppensorte macht sich auch noch ein Richtungseffekt auf die Elektronenbahnen bemerkbar.

Zweites Stadium des Kristallaufbaues.

Während der nun folgenden Phase des Kristallaufbaues gelangen die einzelnen kernfernen Elektronen bereits in solche Nähe ihres Nachbarkernes, daß sich der verschiedene Abstand zwischen diesem und den einzelnen Komponenten der Elektronenwolke durch eine deutliche Verschiedenheit in den Anziehungsstärken zu erkennen gibt.

Die kernfernsten Elektronen stehen schon unter dem Einflusse des Nachbarkernfeldes, die kernnahen aber praktisch gar nicht. Die Einzelabstände zwischen den kernfernsten Elektronen der gleichen Baugruppe sind relativ sehr groß. Infolgedessen kann der Annäherungsvorgang der gesamten Baugruppen in diesem Stadium zunächst noch aufgelöst gedacht werden in die einzelnen Annäherungsprozesse der einzelnen Elektronen. Während ihrer allmählichen Annäherung braucht die Gesamtheit der Nachbarbaugruppe noch nicht in ihre Einzelladungen zerlegt werden. Auch kann man in weitgehendem Umfang von einem Bahneinfluß derjenigen Elektronen absehen, die innerhalb der Baugruppe des kernfernen Elektrons diesem benachbart sind.

Nimmt man den ersten Baugruppentyp an (also Baugruppen mit relativ wenig kernfernen Elektronen), so wirkt die periphere Elektronenhülle auf das sich annähernde Elektron zunächst durch Orientierung seiner Bahn. Sie ordnet diese in möglichster Annäherung ihrer speziellen Symmetrielage ein, soweit eine solche durch Abstoßungen ihrer peri-

pheren Einzelladungen bestimmt ist. Diesen Abstoßungen steht die Anziehung zwischen Nachbarkern und Elektron gegenüber, die zu einer größtmöglichen Annäherung beider führt. Ist diese durch eine einfache Elektronenbahnumlagerung nicht erzielbar oder ist eine solche Umorientierung durch das Feld der eigenen Baugruppe behindert, so müssen auch noch Bahnabänderungen auftreten, die eine maximale Annäherung zu erreichen gestatten.

Bei dem zweiten Baugruppentyp macht sich die große Zahl kernferner Elektronen in zweifacher Hinsicht geltend:

1. Eine gute Annäherungsmöglichkeit an den Nachbarkern ist im Vergleich zu den Baugruppen des ersten Typus weniger wahrscheinlich, da dieser eben von beträchtlich mehr kernfernen Elektronen umgeben ist.
2. Dem gleichen Umstand ist eine starrere Festlegung des kernfernen Elektrons auf seine eigene Bahn zuzuschreiben, die die Möglichkeit einer Bahnumorientierung herabsetzt. Um eine gute Annäherung zu erzielen, bleibt meistens nur die Möglichkeit einer Bahndeformation.

   Wenn eine solche auftritt, dürfte die größere Zahl störender Ladungen graduell beträchtlichere Bahnabänderungen hervorrufen, als sie der erste Baugruppentyp in der Regel zeigt.

Neben diesem graduellen Unterschied in der Stärke der wahrscheinlichen Bahndeformationen bei analogen Verhältnissen differieren in diesem Stadium beide Typen noch in zwei weiteren Punkten:

In der Zahl der mit wesentlicher Stärke vom Nachbarkern angezogenen Elektronen und

in der Größe des mittleren Abstandes, bis zu dem diese Ladungen hierbei an die Peripherieelektronen ihres Nachbarkomplexes sich annähern.

Überträgt man das Bisherige auf das allgemeine Verhalten der gesamten Baugruppen, so ergibt sich:

Bei dem zweiten Typ müssen bedeutend mehr stark angezogene Elektronen vorhanden sein als bei dem ersten. Somit ist bei einer eingehenden Betrachtung die Annahme fallen zu lassen, als ob sich lediglich nur einzelne Elektronen der Nachbarwolke annähern würden. Sie ist durch die besser entsprechende zu ersetzen, daß sich, in erster Näherung nahezu homogen den Raum erfüllende, negativ aufgeladene Gebilde mit beträchtlicher Raumeinnahme aneinander heranbewegen.

In metrischer Beziehung folgt hieraus eine Verschiedenheit der Symmetriebedingungen in den Anlagerungsmöglichkeiten an die beiden Baugruppentypen. In dem einen Fall werden diese gestellt durch einzelne,

eventuell deformierte, Elektronenbahnen, im anderen durch größere, jedenfalls mehrere Elektronen umfassende Baugruppenpartien.

Der mittlere Abstand zwischen den Baugruppen des zweiten Types ist merklich größer als zwischen denjenigen des ersten als Folge der gegenseitigen merklichen Abstoßung der gesamten Hüllen, während im anderen Fall nur Abstoßungen zwischen den einzelnen Elektronen zu berücksichtigen sind. In den weiteren Stadien wächst dieser Unterschied in entsprechendem Umfang.

Drittes Stadium des Kristallaufbaues.

Im dritten Stadium der Kristallbildung sind bei beiden Baugruppentypen die kernfernsten Elektronen bereits sehr starken Bahneinflüssen durch die Elektronen der Nachbarkomplexe unterworfen. Die Nachbarkernanziehung ist ebenfalls äußerst stark und wächst weiterhin. Infolgedessen findet eine gegenseitige Einrichtung aller in Betracht kommenden Ladungen aufeinander statt. Durch diese zwangsläufige Orientierung der kernfernsten Elektronen erfolgt gegebenenfalls eine Deformation auch solcher Bahnen, die in Kernnähe verlaufen.

Es unterscheidet sich also diese Phase von der vorhergehenden durch das Auftreten bzw. die Möglichkeit von Bahnstörungen auch bei solchen Elektronen, die sich in relativer Kernnähe befinden. Verursacht werden diese durch die gegenseitige zwangsläufige Bahneinrichtung der kernfernen Ladungen. Damit ist das Abschlußstadium des Kristallaufbaues erreicht. Eine weitere gegenseitige Annäherung irgendwelcher Ladungen findet nicht statt. Die in dieser Phase auftretenden Bahnstörungen rühren nur mehr sekundär vom Felde der Nachbarbaugruppen her.

Hinsichtlich der besonderen Verhältnisse bei den einzelnen Baugruppentypen ergibt sich folgendes Bild:

Bei den Baugruppen mit wenig Elektronen in den äußersten Bereichen kommen eventuelle Bahnvorschriften für die kernnäheren Elektronen hauptsächlich für deren räumliche Orientierung in Frage. Gestaltliche Bahndeformationen dürften infolge der geringen Zahl der die Abweichungen verursachenden Ladungen in verhältnismäßig kleinem Ausmaße erfolgen. Jedenfalls sind die in der vorausgehenden Phase entstehenden Bahnveränderungen der kernfernsten Ladungen stets beträchtlicher, da ihnen die größere Zahl kernnäher orientierter Elektronen zugrunde liegt.

Verhältnismäßig stärkere Bahnabweichungen sind aus dem gleichen Grunde für die kernnäheren Bahnen des zweiten Types zu erwarten, wenngleich auch sie nicht den Betrag der bei den entsprechenden kernfernsten Elektronen auftretenden Deformationen erreichen können. Bei

diesem Typ macht sich auch in dieser Phase die große Zahl negativer Ladungen in der Weise geltend, daß man in erster Näherung an ihre Stelle eine homogene, negativ geladene Hülle gesetzt denken darf. Dieselbe wird dann durch die auftretenden Deformationen ihrer Peripheriebezirke zwangsläufig auch in kernnäheren Partien verändert. Bei eingehenderer Betrachtung muß man jedoch wieder berücksichtigen, daß eigentlich nur eine räumlich sehr enge Verteilung zahlreicher Elektronen vorhanden ist. Die störenden kernfernsten Ladungen ziehen jeweils einen geringen Bereich der Elektronenwolke in Mitleidenschaft. Die Bindung der dort befindlichen Elektronen an ihren Kern ist je nach der betreffenden Baugruppenpartie beträchtlich verschieden. Aus allen diesen Gründen folgert ein die Symmetrie einer solchen Baugruppe in der Regel sehr herabsetzender metrischer Einfluß der Nachbarschaft. Es ergibt sich dies, trotzdem infolge der großen Zahl von in Frage kommenden Elektronenbahnen die einzelnen verhältnismäßig weniger deformiert sind als bei dem vorigen Typ, denn:

1. sind die kernnäheren Bahnen relativ stark in Mitleidenschaft gezogen und vor allem
2. sind diese kernnahen Bahnen in sehr verschiedenem Ausmaße deformierbar und deformiert. (Folge der Verschiedenheit in der Bindung der kernfernsten Ladungen und deren relativ nicht sehr großen Wirkungsbereiche.)

Der hier also zu erwartende stark symmetrieherabsetzende Nachbarfeldeinfluß läßt rhombische, monokline oder trikline Gebilde wahrscheinlich werden, während die im allgemeinen hohe Eigensymmetrie der Elektronenverteilung bei dem ersten Typ Kristallgebilde hoher Symmetrie bedingen wird.

III. Die einzelnen Faktoren des metrischen Verhaltens.

Die metrischen Verhältnisse hängen naturgemäß weder von der Gestaltung der einzelnen Elektronbahn noch von der Konfiguration der gesamten kernfernen Elektronenhülle allein ab. Die letzte Phase des Kristallaufbaues ist ja dadurch besonders ausgezeichnet, daß sogar noch in kernnäheren Bezirken der Elektronenhülle Bahnkorrekturen auftreten können. Letzten Endes ist folglich die kristallographische Metrik eines Kristalles das Ergebnis des Kraftfeldausgleiches zwischen den gesamten Baugruppen. Nichtsdestoweniger macht sich als wesentlicher Baufaktor die Bahnverteilung der einzelnen kernfernen Elektronen oder lediglich die Gesamtgestaltung der negativen Hülle bemerklich, je nachdem wenig oder viel im Mittel an der Peripherie befindliche Elektronen vorhanden sind.

Zwischenschicht und Baugruppe.

In den ersten Phasen findet nach dem vorhin Entwickelten eine Differenzierung der metrischen Bedeutung der verschiedenen Ladungen

einer Baugruppe statt. Die kernfernsten Ladungen jedes einzelnen Kristallbausteines übernehmen im Gitterbau gewissermaßen die Rolle des die einzelnen Bestandteile verbindenden Kittes, während die restlichen Elektronen zusammen mit den Kernen die Bausteine bilden. Dieser Zweiteilung liegt als Ursache zugrunde, daß die die Kittschicht bildenden Elektronen beträchtlichen Feldwirkungen durch mehrere Kerne und einer Anzahl baugruppenfremder Elektronen ausgesetzt sind. Die restlichen Ladungen aber unterliegen nur den geringen Feldeinflüssen, die durch die Positionsänderungen der peripheren Ladungen hervorgerufen werden. Die metrische Bedeutung der Kittschicht oder besser »Zwischenschicht« liegt in der Art der endgültigen Verteilung der ihr zugehörigen Elektronen. Von dieser Konfiguration hängen die Annäherungsverhältnisse der einzelnen Kerne ab, ist somit die Anordnung der Kernschwerpunktslagen mitbedingt. Die Elektronenverteilung im Innern der Zwischenschicht ist ihrerseits aber noch wesentlich mehr abhängig von den Stärkeverhältnissen zwischen den verschiedenen Kernsorten sowie von den Minimalabständen, bis zu denen ein Zwischenschichtelektron an einen Kern herankann. Es folgt hieraus ein Schwanken der Größe der Zwischenschicht je nach den speziellen Kernfeldsorten eines bestimmten Kristalles. Weiterhin ergibt sich noch eine Veränderlichkeit in dem Betrage des metrischen Einflusses bzw. eine unterschiedliche metrische Bedeutung der Zwischenschicht, die ebenfalls von den verschiedenen Kernfeldern bestimmt wird. In der gleichen Weise vermag die Zugehörigkeit eines bestimmten Elektrons zur Zwischenschicht oder zur eigentlichen Baugruppe schwanken, je nachdem das Kraftfeld der Nachbarschaft noch zureicht um die spezielle Elektronenbahn irgendwie wesentlich zu beeinflussen oder nicht. Es sind also die der gleichen chemischen Komponente entsprechenden Baugruppen in den verschiedenen Kristallgebilden einander nicht gleich; es kann die Zahl der zugehörigen Ladungen schwanken.

Mit den metrischen Eigenschaften der Zwischenschicht hängt es zusammen, daß deren Elektronenkonfiguration die Symmetrie des Gitters entscheidend festlegen kann. Dies ist besonders dann zu erwarten, wenn verhältnismäßig wenig kernferne Elektronen vorhanden sind. Alsdann macht sich deren Verteilung infolge der starken Kern-Elektronanziehung als metrikbedingender Faktor in großem Umfange geltend.

Die metrische Gestaltung muß aber nicht in jedem Fall von den Eigenschaften der Zwischenschicht abhängen. Dies wird stets dann nicht der Fall sein, wenn deren Elektronenverteilung selbst wieder hinreichend abhängig ist von den metrischen Eigenschaften der Baugruppen. Diese machen sich besonders geltend durch die Verteilung und Stärke der

Abstoßungskräfte, die von den Elektronen ausgehen. Die Metrikgestaltung dürfte demnach bei Kristallgebilden mit Baugruppen, die viel kernferne Elektronen enthalten, nur wenig von der Zwischenschicht beeinflußt sein.

Der Annäherungskörper.

Die metrischen Eigenschaften einer Baugruppe sind also nur in beschränktem Umfange irgendwelchen Abänderungen durch die Umgebung unterworfen. Durch die Elektronenverteilung innerhalb der Baugruppe ist ein Raumbereich abgegrenzt, in den ein bestimmtes, fremdes Elektron nur dann einzudringen vermag, wenn seine kinetische Energie eine bestimmte Minimalgröße überschreitet, deren Betrag äußerst selten vorhanden ist. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die Zahl der negativen Einzelladungen des einzelnen Baugruppenkomplexes stets nahe heranreicht an die Summe der Ordnungszahlen der vorhandenen Kerne. Infolgedessen wird ein baugruppenfremdes Elektron in praktisch nicht allzu verschiedener Entfernung von den nächstbenachbarten Kernen durch negative Hüllen abgebremst und gelangt im allgemeinen nur in die Nähe eines einzigen Nachbarkernes von beträchtlicher Anziehungsstärke.

Diese Verhältnisse legen es nahe, die metrischen Betrachtungen nicht auf die Gestalt des die gesamte Baugruppe einhüllenden Potentialkörpers basieren zu lassen. Es genügt, wenn man jeweils nur die einem Kerne nächstbenachbarten Partien des Feldes in ihren räumlichen Eigenschaften berücksichtigt. Da sich aber von allen Seiten negative Ladungen an die Baugruppe annähern, muß man zum Zwecke der vereinfachten Darstellung einen idealen Raumkörper konstruieren, den »Annäherungskörper«. Dieser Annäherungskörper hat folgende Eigenschaften: Er ist ein vereinfachter Potentialkörper, indem seine Oberfläche wohl auch den Ort gleichstarker Elektronenanziehung an die Baugruppe angibt, aber mit der Vereinfachung, daß das Kernfeld mehrerer Kerne jeweils nur in der nächsten Umgebung eines Einzelkernes berücksichtigt wird. Folglich hat der Annäherungskörper in der Nähe eines Kernes die Gestalt und die sonstigen Eigenschaften des Potentialkörpers, vorausgesetzt, daß in der Baugruppe nur dieser eine Kern vorhanden ist. In größerer Entfernung von diesem Kern entspricht er einem Potentialkörper, der entsteht, wenn die weiteren, diesem Kern benachbarten, positiven Zentren der Baugruppe mit ihm in einen Punkt zusammenfallen würden. In großer Entfernung von der Baugruppe nähert sich schließlich der entsprechende Annäherungskörper immer mehr der Gestalt des wirklichen Potentialkörpers, da dann tatsächlich die Kernfelder sich so superponieren, als ob sie nur von einem einzigen Punkt ausgehen würden.

Von praktischer Bedeutung ist die Einführung dieses Annäherungs-

körpers hauptsächlich für die Untersuchung der Verhältnisse in den Berührungszonen der Wirkungsbereiche der einzelnen Baugruppen, also im Gebiete der Zwischenschicht und ihrer unmittelbaren Nachbarschaft. Der Annäherungskörper ist hier im Vergleich zu dem Potentialkörper sehr einfach soweit richtig zu beschreiben, als er für die Diskussion der metrischen Verhältnisse gebraucht wird. Es ist eben nur die Kernverteilung sowie die ungefähre Elektronenkonfiguration jeweils in der Nähe eines Kernes zu berücksichtigen. In einer beträchtlichen Anzahl von Fällen ist es dann möglich, die metrischen Verhältnisse abzuleiten als Ergebnis einer räumlich dichtesten Packung solcher Annäherungskörper.

Die metrische Bedeutung des Annäherungskörpers ist schon im ersten Stadium der gegenseitigen Annäherung der Baugruppen angedeutet. Die Gestalt dieses Körpers bedingt im allgemeinen die Unterschiede in der Größe der Entfernung gleicher Anziehungsstärke in den verschiedenen Richtungen des Raumes. Mit zunehmender gegenseitiger Annäherung der Baugruppen verstärkt sich dieser durch den Annäherungskörper hervorgerufene Unterschied. Im letzten Stadium endlich bewirkt der Bau des Annäherungskörpers einen in den unterschiedlichen Raumrichtungen ungleichen Widerstand der Baugruppe gegen die von der Zwischenschicht ausgeübten Korrektureinflüsse. Infolgedessen ist es tatsächlich nötig, die ungefähre Gestalt des Annäherungskörpers in Betracht zu ziehen.

Elektronenkonfiguration im Zwischenschichtgebiet.

Die spezielle Elektronenkonfiguration der in die Zwischenschicht eingehenden peripheren Elektronengruppen wird wohl in der Regel durch die Nachbarfelder beeinflußt und dadurch möglicherweise in metrischer Beziehung verändert. Diese Abänderungen dürften im allgemeinen selten einen solchen Umfang erreichen, daß das metrische Verhalten überhaupt nicht mehr von der ursprünglichen Elektronenverteilung abhängt.

Für verhältnismäßig geringe metrische Umgestaltungen im Zwischenschichtsgebiete spricht: 1. Die schon in der ersten Annäherungsphase einsetzende gegenseitige Umorientierung der hier in Betracht kommenden Ladungen. 2. Die aus der Bohrschen Theorie zu erfolgende große Ähnlichkeit in der Konfiguration der peripheren Partien der meisten Baugruppen.

Die Umorientierung der verschiedenen Elektronenbahnen verringert die Notwendigkeit von beträchtlichen Gestaltdeformation derselben. Die Ähnlichkeit der verschiedenen Baugruppenperipherien in ihrer Elektronenkonfiguration läßt ähnliche metrische Konfigurationseinflüsse annehmen.

Die möglichen Bahnabänderungen im Zwischenschichtgebiet dürften

also in der Regel nicht allzu extreme Werte erreichen. Bahndeformationen an sich sind dagegen sicher ziemlich häufig, da die gegenseitige Kern-Elektronanziehung wohl selten allein durch eine günstige Bahneinrichtung kompensiert werden kann. In metrischer Hinsicht wird man infolge des fast gleichartigen Aufbaues des Baugruppeninnerens aller Atomsorten als Ergebnis dieser Kern-Elektronanziehung zu erwarten haben, daß die Bahnen der Zwischenschichtselektronen (in der Regel) in Richtung auf die Verbindungslinie der sich benachbarenden Kerne zu abgelenkt werden.

Die nicht allzu beträchtliche Beeinflussung der Elektronenkonfiguration in der Zwischenschicht bedingt die Nachweisbarkeit eines metrischen Einflusses der Valenzelektronenzahl in vielen Fällen, wie es u. a. vornehmlich Tschermak[1]) zeigte.

Tritt also in metrischer Beziehung die Bedeutung der Zwischenschichtladungen besonders hervor — und dies ist der Fall, wenn es sich um den Baugruppentyp mit wenig peripheren Elektronen handelt —, so ist es wahrscheinlich, daß die Zahlenverhältnisse der sogenannten Valenzelektronen und allgemeiner: die Konfiguration der Zwischenschichtladungen metrikbedingend werden. Es ist dabei noch zu berücksichtigen, daß etwaige Bahnabänderungen in Richtung auf die Verbindungslinie der einander benachbarten Kerne auftreten können. Ursache der großen metrischen Bedeutung der Zwischenschichtladungen ist hauptsächlich ihr durch ihre geringe Zahl bedingte kleine gegenseitige Abstand.

Ist dieser Abstand wesentlich größer — es ist dies der Fall bei dem anderen Typ von Baugruppen —, so tritt in metrischer Beziehung die Elektronenkonfiguration der Zwischenschicht jedenfalls hinter dem Einfluß der Gestalt des Annäherungskörpers derart zurück, daß von ihr abgesehen werden kann.

Verhältnis der Kernladungsstärken innerhalb einer Baugruppe.

Die Metrik eines Kristalles ist durch die Faktoren des Annäherungskörpers und der Zwischenschichtkonfiguration noch nicht vollständig bestimmt. Als weiterer Metrikfaktor kann das Verhältnis der Ladungsstärken der verschiedenen Kernsorten in Betracht kommen.

Die einzelnen Baugruppen können nur je einen oder mehrere Atomkerne haben, die verschiedenen Sorten angehören dürfen. Die Folge dieser Mannigfaltigkeit zeigt sich in einer entsprechenden Vielseitigkeit des Ladungsstärkeeinflusses auf die metrische Gestaltung.

---

1) G. Tschermak, Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform. Tschermaks min.-petr. Mitteil. 1903, **22**, 393. — F. Zambonini, Le Regole di Tschermak e di Buis-Ballot. Atti R. Acad. d. Scienze fis. e mat. di Napoli 1916, **16**, 14.

In qualitativer Beziehung sind die hier besonders zu berücksichtigenden Verhältnisse durch nachstehende Prinzipe charakterisiert:

1. Je stärker die Kernladung, desto stärker ihr Deformationseinfluß auf ihre Nachbarschaft, insbesondere ihr Einfluß auf die Bahngestaltung der sie umgebenden Elektronen.
2. Je stärker die Kernladung, desto geringer die Bahnbeeinflußbarkeit der sie umgebenden Elektronen.
3. Der Einfluß der Kernfelder auf die Bahnen der Nachbarschaft nimmt mit wachsender Entfernung ab.

Hieraus ergibt sich für Baugruppen mit mehreren Kernen verschiedener Sorte: Der Einfluß der verschiedenen Kerne auf die Elektronenverteilung ist verschieden groß.

Weiter folgert noch daraus:

Sind die im Baugruppenzentrum befindlichen Kernladungen stärker als die peripheren, so ist der Zusammenhang des Gebildes von den Zentralladungen abhängiger als von den peripheren. Die Bahnbeeinflussung der Baugruppennachbarschaft ist infolge der größeren Entfernung der Zentralladungen und der geringeren Stärke der Peripheriekerne verhältnismäßig geringer als sie es wäre, wenn die Zentralladungen sich an der Peripherie befänden und die Peripherieladungen im Zentrum. In entsprechender Weise ist die Bahnbeeinflußbarkeit im Bereich der Baugruppenperipherie relativ größer als im umgekehrten Falle.

Man muß infolgedessen für die metrischen Betrachtungen unterscheiden:

a) Baugruppen, deren Zentralladungen stärker sind als ihre Peripheriekerne.
b) Baugruppen, deren Zentralladungen schwächer sind als ihre Peripheriekerne.

In extremen Fällen macht sich bei Kategorie a im wesentlichen nur das Zentralfeld auf die metrischen Eigenschaften der Elektronenverteilung geltend. Infolgedessen tritt sowohl die Verteilung als auch die Stärke der in den äußeren Baugruppenbezirken befindlichen Ladungen in ihrer metrischen Bedeutung zurück. Metrisch machen sich in diesem Fall die Peripheriekerne nur dann bemerklich, wenn relativ stärkere Nachbarkerne die kernfernen Elektronenbahnen verhältnismäßig leicht beeinflussen können.

Bei den Baugruppen der Kategorie bezeichnen sich die Extremfälle durch eine Verstärkung des metrischen Einflusses der Zahl der Peripheriekerne sowie deren relative Ladungsstärke im Verhältnis zu den Nachbargruppenkernen aus. Die Stärke der zentralen Ladungen ist dagegen von geringer Bedeutung.

Man kann also je nach den besonderen Verhältnissen entweder die zentral oder die peripher gelegenen Kerne einer Baugruppe als im wesentlichen maßgebend für die metrische Gestaltung ansehen. Bedingend hierfür ist die Ladungsstärke der einzelnen Sorten.

Gitterträger und Einlagerung.

Ebenso wie sich die verschiedenen Kernsorten einer zusammengesetzten Baugruppe in metrischer Beziehung als verschieden einflußreich in vorigem Abschnitt erwiesen haben, müssen die verschiedenen Baugruppen eines Kristalles für dessen Gesamtmetrik eine unterschiedliche Bedeutung besitzen.

Der Bahneinfluß benachbarter Baugruppen auf ihre Umgebung muß sich wie das Stärkeverhältnis der Kernladungen verhalten. Umgekehrt nimmt sicher die Bahnbeeinflußbarkeit einer Baugruppe mit relativ zunehmendem Kernfeld ab. Der Eigenbau einer Baugruppe kommt also nur in begrenztem und außerdem von Fall zu Fall verändertem Umfange bei der metrischen Gestaltung des Gesamtkristalles zur Geltung.

Tritt das Kernfeld einer bestimmten Baugruppe besonders hervor, so kann im Extremfall die Gestaltung wie das Zahlenverhältnis der restlichen Grupppen metrisch bedeutungslos werden. Zusammenhalt und Kristallaufbau hängen dann beide praktisch nur von der Feldgestaltung dieser einen Baugruppensorte ab. Man kann die hier vorliegenden Verhältnisse vielleicht am besten charakterisieren, wenn man diese besonders hervorgehobene Baugruppe als »Gitterträger« und die restlichen gewissermaßen als »Einlagerung« betrachtet. Der Gitterträger bestimmt in sehr weitgehender Weise das metrische Verhalten, jedoch nur in Extremfällen dasselbe ausschließlich. Meistens wird hierin auch der Einlagerung ein mehr oder minder großer Einfluß zukommen.

Bei beiden Kategorien mehrere Kerne enthaltender Baugruppen wird einerseits deren Baueinfluß als Einlagerung im Verhältnis zu einfachen Baugruppen stärker sein und andererseits ihre Deformierbarkeit als Gitterträger bedeutender als bei den letzteren. Diese Behauptungen ergeben sich als Schluß, wenn man bedenkt, daß in den mehrere Kerne besitzenden Baugruppen mehrere Kernfelder zugleich die Gestaltung bestimmen und weiterhin bei diesen wieder eine relativ große Anzahl deformierbarer Elektronenbahnen vorhanden ist.

Erfahrungstatsachen, die die gemachten Annahmen stützen.

Auf die verschiedenen Möglichkeiten besonderer metrischer Einflüsse durch die Ladungsverteilung wird an Hand spezieller Beispiele am besten einzugehen sein. Für die vorliegenden allgemeinen Erörterungen ist es

lediglich von Interesse, ob es sich, womöglich auf Grund experimenteller Daten, wahrscheinlich machen läßt, daß die in diesen Ausführungen angenommene verhältnismäßig enge Verknüpfung der Metrik mit den Bahneigenschaften sich um benachbarte Kerne bewegender Elektronen vorhanden ist. Ausführlicher gesagt: Setzt man voraus:

eine gegenseitige Bahnbeeinflussung der Elektronen im Gebiete der Zwischenschicht sowie eine solche Bahnmitbestimmung durch die nächstbenachbarten Kerne,

so findet man die im Vorausgegangenen angeführten metrischen Faktoren wie: Elektronenverteilung in der Zwischenschicht, Gestaltung des Annäherungskörpers, Verhältnis der Kernfeldstärken bzw. Verhältnis zwischen Gitterträger- und Einlagerungsfeld.

Es gilt nun diese Annahmen womöglich durch experimentelle Daten zu stützen. Für sie sprechen:

1. R. W. G. Wyckoff[1]) findet selbst bei relativ einfach aufgebauten Kristallgebilden, wie sie der derzeitigen Röntgenanalyse zur Verfügung stehen, ein deutliches Schwanken in der Größe der Ionenradien. Dieser Parameter ist aber ein Maß für die Erstreckung des Wirkungsbereiches einer bestimmten Baugruppe. Seine Veränderlichkeit kann nur verursacht sein durch die durch das äußere Feld bedingte Veränderung der Abschirmungswirkung der Elektronenhülle. Ist dies der Fall, so müssen die kernfernen Elektronenbahnen durch das Feld der Umgebung in merklicher Weise beeinflußbar sein.
2. Ein Molvolumenvergleich chemisch verwandter Verbindungen von nach Bohr ähnlich gebauten Ionen kann, wie aus Tabelle I hervorgeht, eine Nichtübereinstimmung der Größenfolge mit der Ordnung nach dem periodischen System ergeben. Es folgt daraus ein beträchtliches Schwanken in der Größe der einander entsprechenden Wirkungsbereiche der einzelnen Baugruppen, was sowohl eine starke Abhängigkeit der peripheren Bahnen als auch der Zugehörigkeit dieser zur Zwischenschicht von dem Felde der umgebenden Baugruppen wahrscheinlich macht.
3. Ein Vergleich morphotropischer Volumreihen ergibt in der Regel nur für eine begrenzte Anzahl der verglichenen Verbindungen einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Raumerfüllung und der chemischen Natur der Gebilde. Mit den Darlegungen über den möglichen Baueinfluß von Gitterträger und Einlagerung steht

1) Ralph W. G. Wyckoff, Proc. of the Nat. Acad. of Sc. 9, No. 2, 33—38.

dies in bester Übereinstimmung. In den betreffenden Reihen wechselt eben der chemische Typ des Gitterträgers. Die Raumerfüllung hängt ebenso wie die übrigen Baueigenschaften in beträchtlichem Umfang vom Gitterträger ab, wird also durch dessen Wechsel charakteristisch beeinflußt. Wenn sich aber der Gitterträgerwechsel in merklicher Weise bei den morphotropischen Volumreihen zu erkennen geben kann, so bedeutet dies wiederum, daß eine beträchtliche Beeinflußbarkeit der in der Zwischenschicht befindlichen Elektronenbahnen durch ihre Nachbarschaft, hier insbesondere durch den Gitterträger, vorhanden ist.

Tabelle I.

Molvolumina entsprechender Verbindungen des *Mn*, *Fe*, *Co* und *Ni*.
Im periodischen System folgen einander (Ordnungszahl eingeklammert): ***Mn*** (25), ***Fe*** (26), ***Co*** (27), ***Ni*** (28).

1.	$\boldsymbol{MnPtCl_6 . 6\,H_2O}$	212,1	größer als	$\boldsymbol{FePtCl_6 . 6\,H_2O}$	210,7
	$MnPtJ_6 . 6\,H_2O$	325,7	kleiner als	$FePtJ_6 . 6\,H_2O$	340,0̄
2.	$\boldsymbol{MnSiF_6 . 6\,H_2O}$	164,3	größer als	$\boldsymbol{CoSiF_6 . 6\,H_2O}$	149,7
	$MnSnCl_6 . 6\,H_2O$	223,3	größer als	$CoSnCl_6 . 6\,H_2O$	216,9
	$MnPtCl_6 . 6\,H_2O$	212,1	kleiner oder fast gleich als	$CoPtCl_6 . 6\,H_2O$	213,0
	$MnPtBr_6 . 12\,H_2O$	342,7	kleiner oder fast gleich als	$CoPtBr_6 . 12\,H_2O$	343,9
3.	$\boldsymbol{FePtJ_6 . 9\,H_2O}$	340,0̄	größer als	$\boldsymbol{CoPtJ_6 . 9\,H_2O}$	325,5
	$FePtCl_6 . 6\,H_2O$	210,7	kleiner als	$CoPtCl_6 . 6\,H_2O$	213,0
4.	$\boldsymbol{CoPtCl_6 . 6\,H_2O}$	213,0	größer als	$\boldsymbol{NiPtCl_6 . 6\,H_2O}$	205,4
	$CoPtJ_6 . 9\,H_2O$	325,5	kleiner als	$NiPtJ_6 . 9\,H_2O$	331,8

Nach diesen Belegen dürften also die gemachten Voraussetzungen zu Recht erfolgt sein. Die mit ihrer Hilfe erfolgerten metrischen Faktoren bedürfen bei ihrer Anwendung noch einer Berücksichtigung der mit dem Atombau gegebenen Gesetzmäßigkeiten. Dieselben sind, soweit unbedingt nötig, im Nachfolgenden kurz zusammengestellt.

IV. Die durch den Atombau gegebenen metrischen Gesetzmäßigkeiten.

Zusammengesetzte Baugruppen, Bindungselektronen.

In den vorausgegangenen Überlegungen war bereits die Rede von Baugruppen, die mehrere Atomkerne enthalten. Es ist notwendig, sich über die möglichen Unterschiede solcher Baugruppen von denen mit nur einem Atomkern ein Bild zu verschaffen.

Zunächst erhebt sich die Frage, wie solche komplizierte Baugruppen zustande kommen können. Das von Fajans und Knorr[1]) entworfene

1) C. G. Knorr, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**, 109 (1923).

Modell homöopolarer Verbindungen gibt hierauf eine einleuchtende Antwort.

Danach entstehen solche Komplexe durch eine so starke Anziehung des gleichen Elektrons durch mehrere Kerne, daß dessen Bahn letztere umschließt. Als Übergangsstufen zu diesen Gebilden sind diejenigen zu betrachten, bei denen noch nicht eine Umkreisung aller in Betracht kommenden Kerne stattfindet, wohl aber bereits stark exzentrisch deformierte Bahnen vorhanden sind, die nahe an die Nachbarkerne heranreichen. In derselben Baugruppe können dann z. B. solcher Art gemeinsame Elektronenbahnen zwischen jeweils einem peripheren und dem Zentralkern ausgebildet sein. Ähnliche verwandte Möglichkeiten sind noch in einer größeren Zahl denkbar. Ihre spezielle Diskussion fördert jedoch nichts Wesentliches zutage.

Tabelle II.
Molvolumendifferenzen.

Einfache Baugruppen:			Zusammengesetzte Baugruppen:	
$\begin{pmatrix}Li\\Na\end{pmatrix}_2 S$	14,2%	>	$\begin{pmatrix}Li\\Na\end{pmatrix}_2 SO_4$	7,5%
$\begin{pmatrix}Na\\K\end{pmatrix}_2 S$	63,2%	>	$\begin{pmatrix}Na\\K\end{pmatrix}_2 SO_4$	22,1%
$\begin{pmatrix}Na\\K\end{pmatrix} J$	30,4%	>	$\begin{pmatrix}Na\\K\end{pmatrix} JO_4$	14,9%
$\begin{pmatrix}K\\Rb\end{pmatrix} J$	15,9%	>	$\begin{pmatrix}K\\Rb\end{pmatrix} JO_4$	10,9%
$\begin{pmatrix}Rb\\Cs\end{pmatrix} J$	6,8%	infolge Gitterträgerwechsels angenähert gleich	$\begin{pmatrix}Rb\\Cs\end{pmatrix} JO_4$	7,7%
$\begin{pmatrix}Ca\\Sr\end{pmatrix} S$	24,9%	>	$\begin{pmatrix}Ca\\Sr\end{pmatrix} SO_4$	0,21% (?)
$\begin{pmatrix}Sr\\Ba\end{pmatrix} S$	23,9%	>	$\begin{pmatrix}Sr\\Ba\end{pmatrix} SO_4$	13,1%

Anmerkung: Prozentangaben bezogen auf das Molvolumen der im periodischen System zuerst kommenden Verbindung, also bei $\begin{pmatrix}Li\\Na\end{pmatrix}_2 S$ auf $\underline{Li_2S}$.

Beschränkt man sich zunächst nur auf solche komplexe Baugruppen, bei denen außer einer Ausbildung solcher, mehreren Kernen zugehöriger Elektronenbahnen keine weitere Abänderung der gewöhnlichen Elektronenverteilung statthat, so muß man das Vorhandensein dieser gemeinsamen Elektronenbahnen im allgemeinen räumlichen wie im speziellen metrischen Verhalten der Gebilde nachweisen können. Die durch mehrere Kerne gleichzeitig erfolgende starke Anziehung desselben Elektrons läßt eine wesentliche Herabsetzung des Raumverbrauches der gesamten beteiligten Komponenten erwarten. Die eventuell vorhandenen freien einfachen

Baugruppen, aus denen die zusammengesetzte Gruppe aufgebaut ist, müssen insgesamt zu einer größeren Molvolumensumme führen als die des zusammengesetzten, gewissermaßen kondensierten Gebildes tatsächlich beträgt. Weiter muß mit dem Vorhandensein mehrerer die gleiche Bahn in praktisch gleichem Ausmaße bestimmender Kerne eine verhältnismäßig geringere Bahnbeeinflußbarkeit dieser Elektronen durch äußere Felder verknüpft sein.

Durch einen Vergleich verwandter Verbindungen derselben komplexen Baugruppe soll sich also eine geringere Volumveränderlichkeit ergeben als sie bei den entsprechenden einfachen Baugruppen vorhanden ist. Hiermit stehen die Daten der Tabelle II in bester Übereinstimmung.

Außerdem muß sich im Falle relativ nicht allzu beträchtlicher äußerer Felder eine eventuelle Eigensymmetrie in der Verteilung solcher gemeinsamer Elektronenbahnen über die gesamte Baugruppe aus den gleichen Gründen zu erkennen geben. Dem ist es zuzuschreiben, daß Tschermak (loc. cit.) bei einer verhältnismäßig großen Anzahl solcher komplexer Baugruppen einen Zusammenhang zwischen metrischem Verhalten und chemischer Zusammensetzung nachweisen konnte.

Das Hervortreten einer solchen Eigensymmetrie in der Verteilung dieser »Bindungselektronen« ist nach den Bohrschen Überlegungen in vielen Fällen zu erwarten. Denn nach Bohr und Grimm streben die unvollständigen Elektronengruppen nach einem vollständigen Ausbau durch Ausbildung einer stabilen Ionenkonfiguration. Findet nun eine derartige Vervollständigung nach dem Fajans-Knorrschen Modell statt, so muß notwendigerweise die erreichbare Gesamtsymmetrie des Gebildes niedriger sein als bei einer Anordnung für sich vollständig ausgebildeter Ionengruppen. Insbesondere aber muß eine vollständig andere Symmetriegestaltung auftreten, wenn solche Bindungselektronen in größerer Anzahl einen Zentralkern mit verschiedenen Peripheriekernen verknüpfen, obwohl sich sicherlich hierbei auch die Eigensymmetrie der kernnäher befindlichen Elektronengruppen geltend macht.

Elektronenkonfiguration.

Die Bohrschen Darlegungen über die Elektronenverteilung haben für die vorliegenden metrischen Untersuchungen noch eine weitere Bedeutung. Bekanntlich findet Bohr für eine stabile Elektronenkonfiguration (Edelgastypus) an der Peripherie des Atomes vier Elektronen [1]. In irgendeiner Weise pflegen sich die nicht vier Elektronen umfassenden

---

[1]) Die vordem angenommene einheitliche Achterschale (Kossel) ist nach den bekannten neueren Untersuchungen durch eine Doppelschale aus je vier gleichberechtigten Elektronen zu ersetzen.

Peripheriegruppen in solche umzubauen, wenn Elektronenaufnahme oder -abgabe möglich ist. Es scheint zulässig, ein gleiches Verhalten selbst für die Peripherie homöopolarer Moleküle anzunehmen. Wenigstens ist bei diesen zusammengesetzten Gebilden zumeist eine solche Elektronenverteilung denkbar, bei der entweder eine solche Komplettierung der in Frage kommenden Gruppen in der beschriebenen Weise eintritt oder durch das Vorhandensein von Verbindungselektronen erreicht wird. Für die vorliegenden Betrachtungen bedeutet dieser Sachverhalt eine wesentliche Vereinfachung für die Diskussion der Metrikverhältnisse im Zwischenschichtgebiet. Vor allem hat man in der Regel darnach nur dann ein wesentliches Hervortreten der Elektronenverteilung als metrisch wichtigen Faktors zu erwarten, wenn aus irgendwelchen Gründen eine Vervollständigung der peripheren Gruppen nicht eintreten kann. Weiter ist ein solcher Einfluß bei dem Vorhandensein von Verbindungselektronen erwartbar. In der Regel aber sind diese Peripheriegruppen gleichartig aufgebaut, es ist also nur die Deformierbarkeit der gesamten Hülle in Betracht zu ziehen. Nach den vorausgegangenen allgemeinen Ausführungen dürfte es bei einer Hüllendeformation in der Hauptsache mit einer Bahnablenkung in Richtung auf die Verbindungslinien der Kerne sein Bewenden haben.

Baugruppen mit viel oder mit wenig kernfernen Elektronen.

Da in den meisten Fällen die Elektronenkonfiguration der in die Zwischenschicht fallenden Partien gleichartig ist, verbleibt im speziellen Fall im wesentlichen nur eine Untersuchung, ob die betreffende Baugruppe wahrscheinlich viel oder wenig periphere Elektronenbahnen besitzt.

Bei denjenigen Baugruppen, die aus einfachen Atomionen hervorgehen, ist diese Frage verhältnismäßig leicht zu beantworten.

Die Atomionen scheinen im wesentlichen nur zwei prinzipiell verschiedenen Typen anzugehören, dem Edelgas- und dem Schwermetalltyp. Nur im Falle der Schwermetallionen[1]) oder bei solchen Edelgasionen, bei denen kondensierte Ionenschalen sich in Peripherienähe befinden — also in der Hauptsache bei den Elementen hoher Ordnungszahl —, kann man Annäherungen an den Typ der Baugruppen mit relativ viel kernfernen Elektronen annehmen.

Mit wesentlich größerer Häufigkeit ist dieser Baugruppentyp bei den mehrere Kerne enthaltenden Baugruppen vertreten, wie sich schon aus deren Entstehungsweise erschließen läßt. Aber auch hier ist es not-

1) H. G. Grimm, Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft I. Zeitschr. f. phys. Ch. 98, 353 (1921), sowie Zeitschr. f. Elektrochemie Nr. 3/4, 75 (1922), Zeitschr. f. phys. Ch. 101, 410.

wendig, den speziellen Fall für sich gesondert zu analysieren oder auf Grund der bekannten metrischen Verhältnisse analog gebauter Gebilde verwandter Komponenten seine Schlüsse zu ziehen.

Bei den verhältnismäßig einfachen Gebilden anorganischer Komplexionen[1]) oder den Komplexen vom Wernerschen Verbindungstyp haben solche Schlüsse nur einen begrenzten Anwendungsbereich. Anders ist es bei einer großen Anzahl organischer Baugruppen.

Diese werden vielfach durch Verbindungselektronen so verknüpft, daß fast das gesamte chemische Molekül eine einzige Baugruppe darstellt. Die H-Kerne sind praktisch vernachlässigbar. Infolgedessen sind diese Baugruppen als solche mit vielen kernfernen Elektronen zu betrachten.

Vom systematischen Standpunkt aus lassen sich die bisherigen Betrachtungen über die verschiedenen Baugruppeneigenschaften zur Aufstellung verschiedener Baugruppentypen verwenden. Man gelangt so zu Schema I, durch das das Bisherige übersichtlich zusammengefaßt ist.

Schema I.

Baugruppentypen.

A) Die Baugruppe enthält einen Atomkern — einfache Baugruppe und

a) wenig — b) viel kernferne Elektronen.

B) Die Baugruppe enthält mehrere Atomkerne — zusammengesetzte Baugruppe

a) — b) wie bei A).

Einteilung	Bezeichnung
Die Baugruppen unter A) lassen sich einteilen:	
I. in solche mit in sich vollständigen Elektronengruppen	einfache Ionenbaugruppen
II. in solche mit durch Valenzelektronen unvollständigen Elektronengruppen	Atombaugruppen.
Die Baugruppen unter B) lassen sich einteilen:	
I. wie bei A) II. in solche mit durch Verbindungselektronen vervollständigte Elektronengruppen heteropolaren Charakters	zusammengesetzte Ionenbaugruppen
III. in solche mit durch Verbindungselektronen vervollständigte Elektronengruppen homoeopolaren Charakters	Molekülbaugruppen.

[1]) Hierunter sind zusammengesetzte Baugruppen, die chemischen Ionen entsprechen, zu verstehen.

Nachweis zusammengesetzter Baugruppen.

Das Vorhandensein zusammengesetzter Baugruppen kann außer durch die physikalische Reststrahlenmethode von Cl. Schaefer[1]) noch durch einfache Volumvergleiche dargetan werden. Stellt man nämlich die Molvolumina einerseits und andererseits die Atomvolumina (womöglich auf den absoluten Nullpunkt reduziert) der den zusammengesetzten Baugruppen entsprechenden einfachen Atome zusammen und berücksichtigt nur solche Fälle, bei denen sich bei der Kondensation[2]) sicherlich keine vollständig neuen Elektronengruppen ausbilden, so beobachtet man:

> Die morphotropischen Volumdifferenzen zwischen den entsprechenden einfachen Baugruppen der Atomionen und den Atombaugruppen sind beträchtlich kleiner als die zwischen den zusammengesetzten und den Atombaugruppen. Siehe Tabelle III.

Tabelle III.

Volumdifferenzen zwischen Molvolumen (MV) und Summe der Atomvolumina (ΣAV) bei einfachen und zusammengesetzten Baugruppen.

	$\Delta(MV - \Sigma AV)$			$\Delta(MV - \Sigma AV)$
NaJ	16,2%	<	$NaJO_4$	40,8%
KJ	26,1	<	KJO_4	45,2
RbJ	24,7	<	$RbJO_4$	44,4
CsJ	40,2	<	$CsJO_4$	46,1

Prozentzahlen bezogen auf ΣAV.

Anmerkung: Ein eventueller Gitterträgerwechsel ist hier ebenso wie bei Tabelle II zu berücksichtigen. Die beobachtbaren morphotropischen Volumeffekte zeigen also einen Unterschied im Verhalten der einfachen und der zusammengesetzten Baugruppe n Als solche Volumeffekte kommen in Betracht:

1. Einfache Molvolumendifferenzen — Tabelle II.
2. $\Delta(MV - \Sigma AV)$ — Tabelle III.

Das Auftreten der Differenzen ist nach dem Vorausgegangenen aus den Feldänderungen und den Eigenschaften der Elektronenkonfiguration zu erklären. Der starke Unterschied zwischen den beiden morphotropischen Volumreihen ist indessen lediglich nur durch die Bahndeformationen der Verbindungselektronen vollständig zu deuten, die eine geringere Fläche überstreichen müssen als die durch sie ersetzte größere Anzahl Elektronen der in sich vollständigen Gruppen bedecken würde.

---

1) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. 7, 297 (1921), 8, 1 (1920).

2) Unter Kondensation soll hier die Neubildung einer zusammengesetzten Baugruppe aus einfachen verstanden sein.

Als morphotropisch unterscheidbare Volumeffekte ergeben sich demnach aus den Tabellen I—III die der Tabelle III (siehe Anmerkung zu Tabelle III).

Diese morphotropischen Effekte im Volumverhalten sowie die durch sie belegte Unterscheidung verschiedener Baugruppentypen lassen mehrere Grundprinzipien für die spezielle metrische Gestaltung annehmen.

V. Zusammenfassung des allgemeinen Teiles.

Eine Berücksichtigung der Temperatureinflüsse würde eine Diskussion der allgemeinen metrischen Beziehungen nur erheblich erschweren. Aus diesem Grunde sind sie in der vorliegenden Untersuchung vollständig unberücksichtigt geblieben. Die Untersuchung über die thermischen Einflüsse auf die Metrikgestaltung soll in gesonderten, späteren Ausführungen nachgeholt werden.

Sieht man von der Temperatur als Metrikfaktor ab, so sind die Ursachen des metrischen Verhaltens eines bestimmten Kristalles nach dem Vorausgegangenen in der Hauptsache gegeben durch:

die Elektronenverteilung in der Zwischenschicht,

die allgemeine Ladungsverteilung innerhalb der Baugruppen (Vorhandensein von Verbindungselektronen, Zahlenverhältnis zwischen den verschiedenen Kernsorten),

die Gestaltung des Annäherungskörpers,

das Verhältnis zwischen Gitterträger- und Einlagerungskraftfeld (der Kerne).

Als weiterer Faktor kommt naturgemäß noch das Zahlenverhältnis der im Kristall vorhandenen verschiedenen Baugruppen hinzu. Dessen Bedeutung und Beeinflussungsmöglichkeiten sind ohne weiteres klar. Ein Eingehen hierauf läßt sich also erübrigen.

Das metrische Verhalten wird nicht von allen angeführten Faktoren in gleichem Umfange bestimmt. Einer oder einige werden dominieren. Man kann dies zum Gesichtspunkt einer Einteilung für die spezielle Diskussion wählen. Es geschieht dies hier. Die angeführten Beispiele sind danach ausgewählt.

Der nachfolgende spezielle Teil hat lediglich die Aufgabe, einzelne Beispiele für die verschiedenen metrischen Faktoren aufzuführen. Damit soll gezeigt sein, daß die Ausführungen des allgemeinen Teiles hinreichen, um ein Verständnis der Metrikgestaltung in zahlreichen Fällen zu ermöglichen.

Ein solcher Versuch muß nach Lage der Dinge auf ein Eingehen in die besonderen Verhältnisse aller möglichen Gebilde verzichten.

B. Spezieller Teil.

I. Allgemeine Vorbemerkungen.

Den allgemeinen Ausführungen ist zu entnehmen:

1. Vergleicht man bestimmte Eigenschaften einer Reihe chemisch verwandter Verbindungen, so verteilt sich das Gebiet eventuell nachweisbarer Gesetzmäßigkeiten nach dem Schema:

	AB_1 AB_2 AB_3	AB_4 AB_5 AB_6
Gitterträger ist:	A	B
	Gruppe I	Gruppe II.

Innerhalb der einzelnen Gruppen ist ein gesetzmäßiger Zusammenhang vorhanden, jedoch nicht zwischen AB_3 und AB_4.

Für die Untersuchung der in solchen Reihen vorhandenen Metrikeigenschaften bedeutet dies die Notwendigkeit einer Unterscheidung in drei verschiedene Gruppen:

Gruppe	I	II	III
	AB_1 AB_2	AB_3 AB_4	AB_5 AB_5
Die Metrik ist wesentlich bestimmt durch	A	A und B	B.

Dies muß in den nachfolgenden Ausführungen in der Weise berücksichtigt werden, daß man die angegebenen Zusammenhänge stets nur für die Gruppe des Beispielkristalles als gültig annimmt.

2. Es sind nachstehende hauptsächliche Baugruppentypen zu unterscheiden:

Einfache	Zusammengesetzte Baugruppen
(Atomionen, Atombaugruppen)	(Ionenbaugruppen, Molekülbaugruppen).

Das in metrischer Beziehung unterschiedliche Verhalten von einfachen und zusammengesetzten Baugruppen legt es nahe, bei den einzelnen Kapiteln der verschiedenen Metrikfaktoren diese Typen gesondert zu besprechen.

II. Die Elektronenverteilung in der Zwischenschicht als Faktor der metrischen Gestaltung.

Vorbemerkungen.

Es ist bekannt:

1. Die periphere Elektronenverteilung der einfachen Edelgasionen ist an sich hochsymmetrisch (zwei Tetraide, die sich gegenseitig zentrieren).

   In erster Näherung kann man die entsprechende Elektronenverteilung einer Anzahl von Schwermetallionen durch negativ geladene Kugelhüllen ersetzt denken.

Die Elektronenverteilung im Peripheriegebiet der einfachen homoeopolaren Molekültypen ist niedriger symmetrisch als die der Ionen. Erst durch die Verbindungselektronen werden die Elektronengruppen vollständig.

Bei den einfachen Atomen sind die Peripherieelektronen bis auf die Valenzladungen in hochsymmetrischen Gruppen verteilt. Die Valenzladungen gehören einer erst zu vervollständigenden oder einer abbaubaren Gruppe an.

2. Die mittlere Entfernung vom Kern ist für die kernfernen Ladungen der Edelgasbaugruppen und in den ersten zwei Perioden des periodischen Systems verhältnismäßig groß, bei den jeweils mittleren Elementen der großen Perioden klein.

Das besondere Hervortreten der Zwischenschichtelektronenverteilung als Metrikfaktor ist hauptsächlich dann anzunehmen, wenn die benachbarte Kerne umkreisenden negativen Ladungen infolge ihrer relativ geringen Zahl sehr nahe aneinander herankommen können.

Dies trifft zu: Bei einfachen Atomionenbaugruppen, nicht zu kompliziert aufgebauten zusammengesetzten Baugruppen, sowie bei den Baugruppen der Elemente niedriger oder mittlerer Ordnungszahl.

Einfache Baugruppen.

Erfolgen durch das Nachbarfeld einfacher Atomionenbaugruppen keine merklichen Bahnstörungen im Zwischenschichtgebiet, so kann die ursprüngliche, hochsymmetrische Elektronenverteilung um die einzelnen Kerne erhalten bleiben. Bei sehr guter gegenseitiger Annäherung der Zwischenschichtselektronen kann man dann ein System zweier, sich gegenseitig zentrierender Tetraidgruppen auffinden und gelangt auf diese Weise, wie Beckenkamp[1]) zeigt, zu den Strukturen des kubischen und hexagonalen Zinksulfides.

Ist das Kernfeld schwächer oder stärker abgeschirmt, was bei den Ionen der äußeren Vertikalspalten des periodischen Systems häufig der Fall sein wird, so ist nach den Darlegungen des allgemeinen Teiles die Wirkung des Peripherietetraides und der diesem benachbarten Ladungen ersetzt zu denken durch eine Abschirmungskugel. Die räumliche Anordnung ist dann durch Kugelpackungen gegeben und die Realisierbarkeit dieser hängt nur noch davon ab, daß Gitterträger und Einlagerung unter sich nicht wesentlich verschieden sind.

Im Falle der einfachen Verbindungen des *NaCl*, *KCl* usw. sind diese Bedingungen hinreichend erfüllt und ist denn auch bekanntlich deren Röntgenstruktur in diesem Sinne gedeutet worden.

1) Beckenkamp, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. **140**, 277 (1924).

Wächst die Verschiedenheit der Baugruppen, sei es durch deren Ionenwertigkeit, sei es infolge ihrer Kernfeldstärken, so muß sich zunächst in Richtung der Verbindungslinien der verschiedenen Konzentren ihre Ungleichwertigkeit bemerkbar machen[1]). Die Elektronenbahnen der Zwischenschicht werden eine Verlagerung nach den stärkeren Kernen zu und schließlich auch eine entsprechende Verzerrung erfahren. Ist letztere verhältnismäßig gering und die gegenseitige Elektronenannäherung groß (so daß sich benachbarte Tetraide zentrieren), so bewirkt die auftretende Bahnumorientierung eine Gestaltdeformation der Tetraide, die einer Überführung je eines Würfels in ein Rhomboeder entspricht. Es findet einfach eine Zerrung oder eine Kontraktion des Würfels in Richtung der trigonalen Achsen statt als Ergebnis der gemeinsamen Ablenkung mehrerer Elektronenbahnen auf den gleichen, stärker geladenen Nachbarkern zu. Ist dabei noch eine verhältnismäßig starke gegenseitige Abstoßung der einzelnen Elektronen wirksam, so bewirken die im Würfel enthaltenen, sich gegenseitig durchdringenden, beiden Tetraeder die Entstehung von Hexagyroiden, weil jeweils einer bestimmten Tetraedersorte der Kernzentren eine bestimmte Tetraidorientierung entspricht. Kommen solche Abstoßungen zwischen den einzelnen Elektronen nicht mehr zustande, so treten lediglich metrisch bevorzugte Trigyren auf.

Demnach sind hexagonale Gebilde bei Verbindungen solcher Ionengruppen zu erwarten, bei denen

1. zwischen dem Kernfeld des Gitterträgers und dem der Einlagerungen ein hinreichender Stärkeunterschied besteht und
2. zwischen den einzelnen Elektronen der Zwischenschicht eine beträchtliche Abstoßung wirksam ist.

Ist lediglich die Bedingung 2 erfüllt, so resultieren trigonale bzw. rhomboedrische Kristalle. Ihre Erfüllung ist bei solchen Baugruppen wahrscheinlich, die entweder sehr starke Kernannäherung zulassen oder die als negative Ionen eine verhältnismäßig geringe Feldwirkung des eigenen Kernes auf die peripheren Elektronen besitzen.

Als Beispiel hierher gehöriger Metrikgestaltungen seien angeführt:

Hexagonale Metrik: *CuS*, *NiAs*, *NiSb*;
trigonale Metrik: *HgS*, *NiS*.

Nimmt die Ablenkung einzelner Elektronenbahnen der vollständigen Ionenhülle durch einen Nachbarkern beträchtlich zu, so macht sich je nach den besonderen Verhältnissen bemerklich:

---

1) Siehe allgemeinen Teil.

1. Das Zahlenverhältnis der diese Ablenkungen verursachenden Ladungen zu den übrigen Kernen;
2. ein Übergang zu den Eigenschaften der zusammengesetzten Baugruppen.

Vier Elektronen sind jeweils in den einzelnen peripheren Gruppen vorhanden. Infolgedessen können sich bis zu vier Bahnen in metrisch charakteristischer Weise bemerklich machen. Nach dem Vorausgegangenen ist dabei zu berücksichtigen:

a) Mehrere Bahnen können gleichzeitig vom gleichen Kern abgelenkt sein.

b) Die Ablenkungsrichtungen sind durch die Bahnverteilung um den ablenkenden Kern bestimmt.

c) Die stärksten Ablenkungen finden in der Verbindungsgeraden zwischen den verschiedenen Kernen statt.

Diese Überlegungen machen z. B. den tetragonalen Aufbau einer Anzahl Verbindungen des Schemas MN_2 verständlich. Bei diesen Gebilden findet jeweils eine Ablenkung zweier Elektronen eines N-Kernes nach M statt, wobei den insgesamt vier durch M abgelenkten Bahnen vier verschiedene Lagen zukommen. Die beiden N bilden zusammen mit ihrem M ein im Extremfall spindelförmiges Gebilde, durch dessen Wiederholung ein tetragonales Gitter wie das des Rutiltypes entsteht.

In ähnlicher Weise, d. h. durch das Auftreten starker Bahnablenkungen einzelner Elektronen, kommen sehr wahrscheinlich die trigonalen Gebilde des AlF_3, CrF_3 oder FeF_3 zustande. Hier ist es die gute Annäherungsmöglichkeit an F-Kerne, während bei den meisten Vertretern des tetragonalen Rutiltypes das Feld des Zentralkernes das Verhalten bestimmt.

An Beispielen seien noch angeführt:

Cu_3As, hexagonal (hier ist noch zu berücksichtigen, daß infolge der durch die starken Cu-Felder bedingte gegenseitige Annäherung der Zwischenschichtelektronen Hexagyroiden erzeugt werden).

Al_2O_3; Fe_2O_3, trigonal.

MgF_2, TiF_2, SiO_2, PbO_2, MnO_2, tetragonal.

As-Sb-Bi-Typ.

Im Prinzip unterscheiden sich in ihren metrischen Bedingungen die zusammengesetzten Baugruppen von diesen Gebilden nur quantitativ, d. h. in dem Umfang der Erhaltung der ihnen zukommenden Eigenmetrik in der resultierenden Metrik des Kristalles. Ihr Einfluß ist relativ stärker.

Das Entsprechende für Kristalle, bei denen die Zwischenschichtselektronengruppen teilweise unvollständig sind, kann überhaupt einer eingehenderen Diskussion entbehren, da die Verhältnisse ohne weiteres klar sind.

Es sei dies an dem Beispiel der rhomboedrischen *As-Sb-Bi*-Gruppe gezeigt. Hier ist jede Baugruppe im Gebiet der Zwischenschicht außer von vollständigen Elektronengruppen auch noch von je einem selbständigen Elektron umgeben. Dessen Bahn entspricht einer sehr stark abgelenkten des vorausgegangenen Types. Infolge der Elektronenabstoßung orientiert sich diese nach den Würfelraumdiagonalen, bewirkt also einen Übergang vom Würfel zum Rhomboeder. Außerdem glangt diese Bahn in große Nähe eines Nachbarkernes, wird also gewissermaßen die Bahn eines Verbindungselektrons. Dadurch zwingt dieses Elektron das entsprechende des Nachbarn zu einer Umorientierung in eine solche Lage, daß es von dem ersteren stets den größtmöglichen Abstand einnimmt. Damit resultieren zwei ineinander gestellte und gegeneinander verschobene Rhomboeder, die den Typ des *As-Sb-Bi* ergeben.

Zusammengesetzte Baugruppen.

Bei den zusammengesetzten Baugruppen wird es nach dem Vorausgegangenen hauptsächlich auch noch darauf ankommen, ob sie Gitterträger sind. In zweiter Linie wird infolge der zunehmenden Zusammengesetztheit der Baugruppen sowohl ein eventuelles Mitspielen der Kernverteilung wie der Gestaltung des Annäherungskörpers zu berücksichtigen sein, so daß Übergänge zwischen den Typen der verschiedenen metrischen Faktoren vorhanden sein müssen. Das metrische Hervortreten der Elektronenverteilung ist bei den zusammengesetzten Baugruppen wohl in der Regel verknüpft mit den möglichen Eigenschaften der Zahlenverhältnisse der in den Baugruppen vorhandenen Kernsorten. So läßt sich das metrische Verhalten der nachstehenden Kristalle deuten durch die Verteilung der die unterstrichenen Baugruppen im Zwischengeschichtsgebiete umgebenden Verbindungselektronen, die ihrerseits wieder von dem Zahlenverhältnis der Kernsorten stark abhängt:

Hexagonal: $[\underline{CuF_3}][K]$; $[\underline{SiF_6}]2[K]$, NH_4, Rb; $[\underline{MnF_6}]2[K]$, Rb; $[\underline{GeF_6}]2[K]$; $[\underline{ZrF_6}]2[NH_4]$;

trigonal: $[\underline{TiF_6}]2[NH_4]$; $[\underline{SnF_6}]2[NH_4]$; $[\underline{TaF_6}][Cs]$; $[CO_3][Mg]$, Ca, Mn; $[NO_3][Li]$, Na, K, Ag;

tetragonal: $[\underline{UO_2F_4}][F][NH_4]_3$; $[\underline{MoO_4}][Ca]$, Sr, Ba; $[\underline{WO_4}][Ca]$, Sr, Ba, Pb; $[\underline{MoO_4}]_3[Ce]_2$; $[\underline{WO_4}]_3[Di]_2$.

III. Die Ladungsverteilung innerhalb einer Baugruppe, der Annäherungskörper als Faktor der metrischen Gestaltung.

Allgemeines.

Das metrische Verhalten der im vorigen Abschnitt behandelten zusammengesetzte Baugruppen enthaltenden Verbindungen hing von der Verteilung der Verbindungselektronen ab. Hierfür waren u. a. maßgebend Zahl und Art sowie Verteilung der Kerne. Unterscheiden sich deren Feldstärken bedeutend, so können wesentliche Bahnabweichungen auftreten, die sich sowohl über das Zwischenschichtsgebiet wie auch über die peripheren Partien der Baugruppenannäherungskörper auszuwirken vermögen. Infolgedessen muß der metrische Einfluß sowohl der Zwischenschicht wie des Annäherungskörpers in diesen Fällen in Betracht gezogen werden, was bei beiden noch eine Berücksichtigung der Zahlenverhältnisse der Kernsorten verlangt.

Sind zusammengesetzte Baugruppen vorhanden, so nehmen sie ohne weiteres einen im Vergleich zu einfachen Gruppen beträchtlichen Raum für sich in Anspruch. Es folgt daraus die Belanglosigkeit des Unterschiedes zwischen Gitterträger und Einlagerung, wenn sich die spezielle Ladungsverteilung als die Metrik bedingender Faktor erkennen läßt. Darin liegt ein wesentlicher Unterschied von den vorhin besprochenen Fällen. Zeigte sich dort die Elektronenverteilung im Zwischenschichtgebiet um eine zusammengesetzte Baugruppe als bedingender Metrikfaktor, so war das nur möglich, wenn die betreffende Gruppe Gitterträger war.

Monokline Metrik infolge Ladungsschwerpunktdifferenzierung.

Durch die Ladungsverteilung innerhalb einer Baugruppe wird im wesentlichen die Gestaltung des Annäherungskörpers bestimmt. Es liegt also nahe, die metrischen Eigenschaften beider Faktoren gemeinsam zu diskutieren.

Die Ladungsverteilung ist vollständig gegeben, wenn man sowohl die Anordnung der Kernfelder wie die der Elektronen kennt.

Für das allgemeine metrische Verhalten braucht die Elektronenverteilung nicht in vollem Umfange bekannt zu sein. Die kernnäheren Partien darf man vernachlässigen, es braucht nur deren allgemeine Anordnung berücksichtigt werden. Dabei ist besonders zu beachten: Die Elektronenverteilung kann so erfolgen, daß der mittlere Schwerpunkt aller negativen Ladungen nur unwesentlich von dem der Kerne abweicht. Es ist ebenso möglich, daß beide Schwerpunkte im Mittel beträchtlich ausein-

anderfallen. Letztere Möglichkeit kann durch den Bau der gesamten Gruppe veranlaßt sein, sie kann jedoch auch ihre Ursache in dem Felde der Baugruppenumgebung haben, das diesen Unterschied erst erzeugt oder merklich macht.

Die Ortsverschiedenheit der mittleren Ladungsschwerpunkte ist aber, ganz unabhängig von der Art ihrer Entstehung, auf jeden Fall in metrischer Beziehung von wesentlicher Bedeutung. Durch beide Schwerpunkte sind die Pole eines Magneten festgelegt, dessen Achse sowie die auf dieser senkrecht stehenden Ebenen für die Anlagerung weiterer Baugruppen eine besondere Rolle spielen. Mit dem Hervortreten dieser Achse und einer möglichen Bevorzugung von darauf senkrecht stehenden Ebenen ist in bezug auf die Metrik die Entstehung monokliner Gebilde anzunehmen. Da ein Nichtzusammenfallen beider Ladungsschwerpunkte bei zusammengesetzten Baugruppen sicher verhältnismäßig häufig ist, ist weiterhin zu erfolgern, daß monokline Kristalle wahrscheinlich relativ sehr oft vorhanden sind. Damit befindet man sich bekanntlich in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung. Im Nachstehenden seien einige Beispiele von auf diese Weise entstandenen monoklinen Gebilden angeführt.

Gruppe I.

$\left[\underline{Pt^{(CN)_4}_{(Br)_2}}\right][K]_2$

$[PtCl_6]\left[\underline{N^{H_3}_{i\,C_3H_7}}\right]_2$

$[PtCl_6][\underline{S.CH_3.C_2H_5.i\,C_4H_9}]_2$

} Eigenbau der unterstrichenen Gruppen

$[SO_4][Li]_2$
$[CrO_4][NH_4]_2$
$[CrO_4][Sr]$
$[WO_4][Pb]$
$[CO_3][Tl]_2$
$[CO_3][Ca]$
$[ClO_3][K]$
$[JO_3][K]$

} Einlagerung führt Differenzierung herbei.

Gruppe 2.

$[CrO_4][Na]_2\,4[H_2O]$; $[SO_4][Na]_2.10[H_2O]$
$[SO_4][Mg(OH_2)_6][H_2O]$; $[SeO_4][Co(OH_2)_6][H_2O]$ } Dipolwirkung des H_2O!
$[CO_3][Na]_2.10[H_2O]$.

In der folgenden Gruppe ist die Differenzierung der Ladungsschwerpunkte der Gitterträgerbaugruppen durch das Vorhandensein von Einlagerungen herbeigeführt, bei denen diese an sich besteht. Als solche Einlagerungen kommen in der Hauptsache die Baugruppen des $[OH_2]$ in Frage. Bei einer genaueren Betrachtung der einzelnen Beispiele ist zu erkennen, daß bei der Kompliziertheit der einzelnen Baugruppen die Ladungsverteilung im Zwischenschichtgebiete belanglos ist gegenüber der

Gestaltung der Annäherungskörper. Auf deren Gestaltung muß somit geachtet werden.

Eine solche Berücksichtigung wird notwendig, wenn eine relativ große Anzahl störender Einlagerungen vorhanden ist. In einem solchen Fall besteht die Möglichkeit der Vernichtung des besonderen Metrikeinflusses der Polachse durch eine vollständig unregelmäßige Deformation des Peripheriegebietes des Annäherungskörpers infolge der großen Zahl der sich anlagernden Dipole.

Ebenso kann die metrisch bevorzugte Stellung der Polachse verloren gehen, wenn die verschiedenen sich einlagernden Dipolgruppen sich gegenseitig in beträchtlichem Umfange (aber in den unterschiedlichen Richtungen in ungleichem Ausmaße) stören.

Schließlich kann dasselbe eintreten, wenn mehrere Baugruppensorten von den gleichen eingelagerten Dipolgruppen in verschiedener Anzahl und Weise umgeben sind. Es sind beträchtliche und mit der Richtung sehr verschieden große Störungen zwischen den verschiedenen Dipoluntergruppen wahrscheinlich.

Wie ohne weiteres einzusehen ist, sind alle hier aufgezählten Fälle sich darin gleich, daß ihnen sehr komplizierte Voraussetzungen zugrunde liegen und daß sie das Fehlen jeglicher Symmetrie für das resultierende Kristallgebilde fordern. Demnach müssen sich trikline Kristalle einstellen und das Vorhandensein trikliner Metrik verhältnismäßig nicht allzu häufig sein. Damit steht die Erfahrung im Einklang. Im übrigen sei auf die hier angeführten, ausgewählten Beispiele verwiesen.

Verschiedene H_2O-Gruppen: $[SO_4][Mg(OH_2)_4][H_2O]$,

große Verschiedenheit unter den Einlagerungen: $\begin{cases} [SO_4]_2[Mn][Na]_2[H_2O]_2 \\ [SO_4]_2[Cd][K]_2[H_2O]_2 \\ [NO_3]_3[Hg]_3[HgOH]_2, \end{cases}$

gegenseitige starke Störungen innerhalb und zwischen den Baugruppen: $\begin{cases} [SnCl_6][N(C_3H_7)_4]_2 \\ [PtCl_6][N(C_3H_7)_4]_2. \end{cases}$

Der besondere Einfluß der Kern- und Elektronenverteilung einer Baugruppe.

Neben der Ladungsschwerpunktdifferenzierung macht sich vor allem auch die Verteilung der in der zusammengesetzten Baugruppe befindlichen relativ kernfernen Elektronen metrisch bemerkbar. Zu diesen gehören die Verbindungselektronen sowie deren nächste Nachbarschaft. Über diese Ladungen ist bereits bemerkt, daß sie in der Regel in Tetraiden angeordnet sind, die sich am stärksten in den Verbindungsrichtungen der Kerne verzerren. Dies ist lediglich in Betracht zu ziehen.

Die Kernverteilung wird durch die notwendige gegenseitige Orientierung der Elektronentetraide naturgemäß entscheidend mitbedingt. Im allgemeinen ergibt sich eine räumliche Kernanordnung, weil die Bahnverzerrungen relativ gering sind. Die Kernanordnung richtet sich dann hauptsächlich nach der dichtesten, für die Elektronen mit den geringsten gegenseitigen Störungen verbundenen Packung der Tetraide. Hierbei zentrieren sich die verschiedenen Kernen zugehörigen Tetraide, soweit sie zum Baugruppenbereich gehören.

Durch die Elektronenbahnen der Tetraide kommt der Gesamtanordnung selbst im Falle verhältnismäßig großer Bahnverzerrungen noch ein beträchtlicher Grad von Symmetrie zu. Die Tetraidseiten bilden ausgezeichnete Ebenen der Verteilung.

Im Extremfall bewirkt die durch die Kernfelder bedingte Bahnverzerrung höchstens solche Tetraiddeformationen, daß die einzelnen Tetraidbahnen nahezu in die gleiche Ebene fallen. In dieser Ebene müssen sich sämtliche Kerne befinden.

Ist dies der Fall und: 1. das Ladungsverhältnis der verschiedenen Kernsorten hinlänglich verschieden und 2. der Metrikeinfluß der Einlagerungen bedeutungslos, so kann das Zahlenverhältnis der verschiedenen Kerne der zusammengesetzten Baugruppen metrikbestimmend sein. Hierfür sind geeignete Beispiele:

Hexagonale Metrik: $2[Sn(C_2H_5)_3][SO_4]$;
trigonale Metrik: $[CO_3][Mg]$, $[NO_3][Li]$,
tetragonale Metrik: $[WO_4][Ca]$, $[(Ce)]_2[MoO_4]_3$.

Ist lediglich nur eine Baugruppensorte da und der Ladungsunterschied der Kerne unbeträchtlich, so macht sich die Gesamtzahl der Kerne in der Baugruppe metrisch bemerkbar. Ein Beispiel hierfür liegt vielleicht im trigonalen SiO_2 vor.

In der Regel dürfte jedoch eine räumliche Verteilung der Kerne statthaben. Die begünstigsten Anlagerungsebenen der Tetraide machen sich auch bei deren Deformation in entsprechender Weise dann geltend und führen infolgedessen häufig zu einer parallelepipedischen Kernverteilung anstelle der nach Würfeln, wie man sich leicht selbst durch einfache geometrische Überlegungen überzeugen kann. Aus diesem Grunde ergibt sich für die dichteste Anordnung zusammengesetzter Baugruppen in vielen Fällen ein rhombisches Gittersystem. Findet zwischen den verschiedenen Baugruppen eines Kristalles keine beträchtliche gegenseitige Beeinflussung statt (die nach dem Vorausgegangenen zu monoklinen oder triklinen Gebilden führen würde), so wird man infolge der verhältnismäßig nied-

rigen Symmetrie des rhombischen Systems und der jedenfalls beträchtlichen Raumeinnahme der zusammengesetzten Baugruppen rhombische Kristalle beobachten. Einzelne Beispiele dieser Art sind:

$[\underline{SO_4}][Na]_2$; $[\underline{SO_4}][Ca]$; $[\underline{SeO_4}][Sr]$; $[\underline{MoO_4}][Ca]$; $[\underline{CO_3}][Ca]$; $[\underline{NO_3}][Ag]$; $[\underline{JO_3}][Na]$; $[\underline{ClO_3}]_2[Sr]$.

Struktur des Tenorites.

Der hier besprochene Metrikeinfluß der Ladungsverteilung hatte das Vorhandensein in sich vollständiger Elektronentetraide im Baugruppengebiete zur Voraussetzung. Trifft dies nicht zu, so macht sich auch die Art der Elektronengruppenergänzung metrisch bemerklich. Da es sich hier um Gruppen handelt, die nicht mehr in das Gebiet der Zwischenschicht fallen (oder der Peripherie angehören), macht sich das Auftreten der »inneren Verbindungselektronen« auch noch durch beträchtliche Bahnstörungen im Peripheriegebiet kenntlich. Dadurch wird mit größter Wahrscheinlichkeit eine etwaige höhere Symmetrie der peripheren Bahngebiete vernichtet und somit trikline, unter Umständen monokline Metrik erwartbar. Metrikentscheidend ist dabei die Gestaltung der Baugruppenperipheriegebiete, also der Annäherungskörper. Ein Beispiel für diese Verhältnisse liegt im *CuO*, Tenorit vor, dessen Struktur P. Niggli[1]) bereits ausführlich diskutiert hat.

Wie aus diesem Beispiel des Tenorites zu ersehen ist, ist die metrische Bedeutung des Annäherungskörpers darin zu suchen, daß das gesamte Kristallgebilde eine dichteste Packung von Annäherungskörpern wird. Mit zunehmender Zahl negativer Ladungen in der einzelnen Baugruppe tritt infolge der wachsenden Elektronenabstoßung im Zwischenschichtgebiet die Gestalt des Annäherungskörpers als Metrikfaktor immer mehr hervor. Bei den Gebilden anorganischer Verbindungen komplizierterer Ionen kann man bereits zahlreiche Beispiele für eine bestimmende Metrikgestaltung durch den Annäherungskörper nachweisen. Einzelne Beispiele seien angeführt:

Tetragonale Metrik: $\underline{\left[Os\begin{matrix}Cl_4\\O\end{matrix}\right]}[K]_2$; $\underline{\left[Os\begin{matrix}Cl_4\\O\end{matrix}\right]}[NH_4]_2$;

rhombische Metrik: $\underline{\left[Ru\begin{matrix}Cl_5\\NO\end{matrix}\right]}[NH_4]_2$; $\underline{\left[Os\begin{matrix}Br_5\\NO\end{matrix}\right]}[K]_2$.

Annäherungskörper organischer Verbindungen.

Mit besonderer Wahrscheinlichkeit bestimmt in den Kristallen organischer Verbindungen der Annäherungskörper das metrische Verhalten.

1) P. Niggli, Zeitschr. f. Krist. **57**, 253 (1922).

Bei einer großen Zahl dieser Körper dürfte nur eine einzige Sorte von Baugruppen vorhanden sein, nämlich solche des gesamten chemischen Moleküls. Vernachlässigt man den Ort der einzelnen H-Kerne, was ja bei deren Kleinheit ohne weiteres erlaubt ist, so bleibt in der Hauptsache nur die Konfiguration der C-C-Bindungen und der Substituenten als metrisch wirksamer Faktor übrig. Es erklärt dies einerseits die morphotropische Verwandtschaft mancher Kristalle, die Ringgebilde enthalten, deutet aber auch andererseits zugleich die großen Verschiedenheiten des gestaltlichen Verhaltens aliphatischer Körper mit verschiedenen Substituenten. Solche Kristalle mit bevorzugter Metrikbeeinflussung durch den Annäherungskörper des Gesamtmoleküls stellen nachstehende Verbindungen dar:

$$\left[\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}\right] \text{ tetragonal; } \left[\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \quad CH_3 \\ | \diagup \\ NH_2 \end{array}\right] \text{ pseudotetragonal, rhombisch;}$$

$$\left[\begin{array}{l} NH \\ | \diagdown \\ CO \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \\ | \diagup \\ NH \end{array}\right] \text{ rhombisch; } \left[\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C = S \\ | \\ NH_2 \end{array}\right] \text{ rhombisch;}$$

$$\left[\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{array}\right] \text{ monoklin, infolge Ladungsschwerpunktdifferenzierung, ebenso } \left[\begin{array}{l} NO - CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{array}\right]$$

Selbstverständlich können bei den Kristallen organischer Verbindungen auch mehrere Baugruppen vorhanden sein. Infolge ihrer Zusammengesetztheit muß man ihre möglichen gegenseitigen Beeinflussungen in Betracht ziehen. Nach den allgemeinen Erörterungen hängt diese gegenseitige Beeinflußbarkeit in merklichem Umfange auch davon ab, welche Gruppen Gitterträger und welche Einlagerungen sind.

IV. Die gegenseitige Beeinflussung von Gitterträger und Einlagerung als Faktor der metrischen Gestaltung. Morphotropische Gestaltreihen.

Die Bedeutung und gegenseitige Beeinflussung von Gitterträger und Einlagerung läßt sich am besten an Beispielen erkennen. Vergleicht man etwa die verschieden kristallographischen gut bekannten Alkyl-Ammonium-Halogen-Verbindungen der nachstehenden tabellarischen Zusammenstellung, so kann man erkennen:

I. Bei den nur kleine Alkylreste enthaltenden Verbindungen ist das Halogen Gitterträger.

II. Die Gitterträgerwirkung der Halogene macht sich entsprechend der Kernfeldstärke und der Kernannäherungsmöglichkeit geltend ($J > Br > Cl$).

III. Sind komplizierte Alkylreste vorhanden, so wird die substituierte Ammongruppe metrikbedingend.

Das metrische Verhalten alkylsubstituierter Ammoniumhalogenide.

	Verbindung	Metrik	Bemerkung
1.	$[NH_4][J]$	kubisch	
2.	$[N(CH_3)_4][J]$	tetragonal	verursacht durch Gitterträger $[J]$, der die vier (CH_3)-Gruppen in seine Gitterebenen noch abzulenken vermag.
3.	$[N(C_2H_5)_4][J]$	tetragonal	Siehe die entsprechenden Metriken: Nr. 3 und 6. Bei Nr. 7 ist das das $[J]$ substituierende $[Br]$ zu schwach, um die (C_2H_5) in diesem Maße abzulenken, es kommt nur mehr eine geringfügige Ablenkung in Richtung der Würfelraumdiagonalen in Frage, — trigonale Metrik! —
5.	$[NH_4][Br]$	kubisch	
6.	$[N(CH_3)_4][Br]$	tetragonal	
7.	$[N(C_2H_5)_4][Br]$	trigonal	
8.	$[N(C_3H_7)_4][J]$	rhombisch	Bei Nr. 8 ist auch $[J]$ nicht mehr in beträchtlichem Umfange metrikmitbestimmend, es deformiert aber wohl noch $[N(C_3H_7)_4]$, bei Nr. 9 ist $[J]$ lediglich Einlagerung; $[N(C_5H_{11})_4]$ zeigt infolge seines komplizierten Aufbaues eine Differenzierung seiner Ladungschwerpunkte. Diese Schwerpunktsdifferenzierung vermögen alle Halogenide bei der Baugruppe $[NH(CH_3)_3]$ noch hervorzurufen, bei $[NH_2(CH_3)_2]$ wohl noch $[J]$, weniger gut $[Br]$ und $[Cl]$ ist hierzu nicht mehr imstande, bei $[NH(C_2H_5)_3]$ muß auch $[J]$ darauf verzichten, es wirkt aber ablenkend auf die drei (C_2H_5)-Gruppen, so daß es hexagonale Metrikgestaltung herbeiführt. Desgl. $[Br]$ und $[Cl]$.
9.	$[N(C_5H_{11})_4][J]$	monoklin	
10.	$[NH(CH_3)_3][J]$	monoklin	
11.	$[NH(CH_3)_3][Br]$	monoklin	
12.	$[NH(CH_3)_3][Cl]$	monoklin	
13.	$[NH_2(CH_3)_2][J]$	monoklin	
14.	$[NH_2(CH_3)_2][Br]$	monoklin, pseudotetr.	
15.	$[NH_2(CH_3)_2][Cl]$	rhombisch	
16.	$[NH(C_2H_5)_3][J]$	hexagonal	
17.	$[NH(C_2H_5)_3][Br]$	hexagonal	
18.	$[NH(C_2H_5)_3][Cl]$	hexagonal	

Man kann die hier gefundenen Resultate verallgemeinern und kommt so zu einer Bestätigung des in den allgemeinen Ausführungen bereits angeführten Schlusses einer Nichtvergleichbarkeit aller chemisch verwandten Glieder eines Verbindungstypes, da auch der mögliche Wechsel des Gitterträgers zu berücksichtigen ist. Würde man noch weitere Beispiele heranziehen, könnte man noch außerdem beobachten, daß in extremen Fällen der Kristallbau chemisch verwandter Körper auch in der Zahl der vorhandenen Baugruppen verschieden ist. Eine chemische

Verbindung nach dem Schema AB_3 kann sowohl in zwei gesonderte Baugruppen A und B zerfallen als auch lediglich nur die eine, zusammengesetzte Baugruppe AB_3 bilden. Außerdem können noch die verschiedensten Übergangstypen zwischen diesen Extremen realisiert sein. Die metrische Bedeutung dieser Unterschiede ist wohl ohne weiteres einzusehen.

Nach Berücksichtigung aller dieser Einschränkungen kommt man zu den Zulässigkeitsgrenzen für morphotropische Vergleiche der metrischen Eigenschaften verwandt zusammengesetzter Körper. Diese sind erlaubt, wenn entsprechende Baugruppen in gleicher Weise das metrische Verhalten eines Kristalles bedingen, wenn also verwandte Gruppen jeweils Gitterträger oder Einlagerung sind und deren Zahlenverhältnis nicht wechselt.

Am wahrscheinlichsten sind diese Verhältnisse bei solchen Verbindungen vorzufinden, bei denen der Gitterträger verhältnismäßig großen Komplexionen mit starken Zentralladungen entstammt. In solchen Fällen kann man tatsächlich die Übergänge im metrischen Verhalten bei Wechsel der Verbindungszusammensetzung als Ergebnis einer allmählichen Veränderung der einzelnen Metrikfaktoren deuten. Ein Beispiel einer solchen »morphotropischen Gestaltreihe« sei im Nachstehenden angedeutet. Seine Diskussion erübrigt sich, ebenso eine Angabe des Zustandekommens der einzelnen Metriken. Diesbezüglich siehe das Vorausgegangene.

Morphotropische Gestaltreihe chemisch verwandter Verbindungen.

Kubisch: $[SiF_6][K_2] \rightarrow [SiF_6][\underline{NH_4}]_2 \rightarrow [SiF_6][\underline{Rb}]_2 \rightarrow [\underline{SnBr_6}][NH_4]_2$

hexagonal: $[SiF_6][K_2] \rightarrow [SiF_6][NH_4]_2$ $[\underline{Zr}F_6][NH_4]_2$

trigonal: $[\underline{Ti}F_6][NH_4]_2$ $[Sn\underline{F_6}][NH_4]_2$

rhombisch: $[ZrF_6][K_2] \longrightarrow [ZrF_6][NH_4]_2$

Mit diesen morphotropischen Gestaltreihen kann schließlich aus dem experimentell erforschten Material eine Verfeinerung und ein Ausbau der hier dargelegten Untersuchungen erzielt werden.

V. Zusammenfassung des speziellen Teils.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die vorliegenden Betrachtungen sich nur auf die allgemeinen Zusammenhänge des Metrikproblems beschränken wollen, um einmal alle stets zu berücksichtigenden Faktoren

mit ihren wichtigsten Metrikeigenschaften in zusammenfassender Weise aufzuführen.

Hierbei wurde gefunden: Das metrische Verhalten läßt sich in seinen allgemeinen Zügen ableiten, wenn man voraussetzt, daß dasselbe von der Elektronenverteilung bedingt wird. In diesem Falle ergeben sich als wesentliche Metrikfaktoren

einerseits: die Elektronenverteilung in der Zwischenschicht und die Ladungsverteilung innerhalb der Baugruppe,

andererseits: die Gestalt des Annäherungskörpers, das Ladungsverhältnis zwischen Gitterträger und Einlagerung und das Zahlenverhältnis zwischen den verschiedenen Baugruppensorten usw.

Die Elektronenverteilung in der Zwischenschicht tritt als metrischer Faktor besonders dann hervor, wenn in den einzelnen Baugruppen wenig kernferne Elektronen vorhanden sind. In diesem Fall ist die Gestalt des Annäherungskörpers von geringerer Bedeutung, während dessen Einfluß bei Baugruppen mit vielen kernfernen Elektronen für die Metrikgestaltung entscheidend zu sein pflegt und umgekehrt die Elektronenverteilung in der Zwischenschicht vernachlässigt werden darf. Letzteres ist verursacht durch die Zunahme der gegenseitigen Abstoßung der Elektronenhüllen. In der Regel tritt der Faktor des Zahlenverhältnisses der verschiedenen Baugruppen usw. gegenüber den übrigen etwas in der Bedeutung zurück.

Das Zahlenverhältnis macht sich auf zweierlei Art geltend. Sind die Kernladungen bei den verschiedenen Baugruppen nur unbeträchtlich verschieden und deren Bau sehr ähnlich und unkompliziert, so kann die Summe aller Baugruppensorten metrisch hervortreten, wie etwa bei der trigonalen Modifikation des SiO_2. In analoger Weise kann sich auch die Summe der in einer entsprechend gebauten zusammengesetzten Baugruppe befindlichen Kerne geltend machen. Ist der Unterschied zwischen den Kernladungen beträchtlich, so kann sich das Verhältnis zwischen der Zahl der Gitterträger- und der der Einlagerungsbaugruppen oder den verschiedenen Kernen des Gitterträgers als metrikbedingend erweisen. Demnach ist das Zutreffen der Tschermakschen Regeln besonders bei diesen beiden Kristallsorten zu erwarten. Hiermit stehen die nachstehenden Beispiele in guter Übereinstimmung.

Hexagonale Metrik: $2[La]9[H_2O]3[\underline{SO_4}]$; $2[K]4[Na]14[H_2O]3[\underline{MoO_4}]$;
$[Ca]2[CeF]3[\underline{CO_3}]$; $[Di]9[H_2O]3[\underline{BrO_3}]$;

trigonale Metrik: $3[Tl][H]2[SO_4]$; $2[Fe]9[H_2O]3[\underline{SO_4}]$;

tetragonale Metrik: $4[K]3[H][Li]4[\underline{SO_4}]$; $[Th_4(OH_2)_6]4[\underline{NO_3}]$;

rhombische Metrik: $[Mn]4[\underline{K}]2[H]2[H_2O]4[SO_4]$.

Anmerkung: Auf die Nichtberücksichtigung des Temperatureinflusses auf die metrischen Verhältnisse ist bereits verwiesen worden, ebenso darauf, daß auf ihn in späteren Ausführungen gesondert eingegangen werden wird.

Der Temperatureinfluß macht sich in der Hauptsache in einer Verschiebung der metrischen Bedeutung der Elektronenverteilung in der Zwischenschicht und der Ladungsverteilung innerhalb der Baugruppen bemerklich. Verursacht ist dies durch die Veränderung der gegenseitigen Elektronenstörungen, die ihrerseits durch die Änderung der Schwingungsamplituden herbeigeführt wird.

Herrn Prof. Dr. Hermann Steinmetz möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen anläßlich dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

Die vorliegende Arbeit war bereits 1923—24 in ihren wesentlichen Zügen fertig. Ihre Publikation verzögerte sich infolge besonderer Umstände.

München, Juni 1925.

(Eingegangen den 28. Juni 1925.)

XXV. Über einige Mineralien des Lahoczaberges bei Recsk (Komitat Heves)[1].

Von

Victor Zsivny in Budapest.

(Mit 2 Tafeln im Text.)

Über die allgemeinen morphologischen Eigenschaften, sowie über das Vorkommen der Mineralien Enargit, Pyrit, Quarz, Dolomit und Whewellit vom Lahoczaberge berichtete ich bereits kurz im Jahre 1922[2]; ausführlichere Darlegungen über die Resultate der kristallographischen Untersuchung dieser Mineralien, sowie des damals noch nicht erwähnten Barytes, sollen nebst der Publikation der chemischen Analyse des Enargites hier gegeben werden.

Enargit.

Die Kristallform des Enargites vom Lahoczaberg beschrieb J. Pettkó[3]. An Kristallen aus der Grube »Isten ajándéka« (Gabe Gottes)[4], beobachtete er als häufige Formen $m\{110\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$; sehr selten war $b\{010\}$. Nach dem genannten Autor zeigen die Flächen der drei erstgenannten Formen nahezu gleiche Größenentwicklung, während diejenigen von $b\{010\}$ von sehr untergeordneter Größe sind. Pettkó gibt bloß den Winkel $(110):(1\bar{1}0) = 82°$ an. Spencer[5]) beobachtete an dem Enargit von Parád[6], für den er auch $k\{101\}$ erwähnt, die neue Form $w\{709\}$.

Formen und Flächen. Zur vorliegenden Untersuchung dienten außer den von mir in dem »Középső-György« (Mittlerer Georg)-Stollen[7] gesammelten 49 Handstücken auch solche aus der Sammlung der min.-paläont. Abt. des Magyar Nemzeti Muzeums, bei denen aber der Name des Stollens nicht angegeben war.

---

1) Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. der ung. wiss. Akademie vom 24. XI. 1924. (Nachträgl. Bemerk. des Verf.) Nach dem ung. Original vom Verf. mitgeteilt.

2) Ásványtani megfigyelések Recskről (auch englisch: Mineralogical notes from Recsk), Annales Musei Nationalis Hungarici, Budapest, **19**, 147—152 (1922).

3) Magyar Akadémiai Értesitö, Budapest, **4**, 141—145 (1863).

4) An der N.-Seite des Lahoczaberges gelegen.

5) Min. Mag., **11**, 71, 76 (1895).

6) Da der Lahoczaberg zwischen den Ortschaften Parád und Recsk gelegen ist, so ist in der Literatur als Fundort des Enargites bald Parád, bald Recsk angegeben.

7) An der S.-Seite des Lahoczaberges gelegen.

Gemessen wurden ein Kristallbruchstück und fünfzehn Kristalle (unter denselben ein Zwilling), deren Dimensionen in Richtung der Achsen *a*, *b*, *c* 1—3, $\frac{1}{6}$—1, bzw. $\frac{1}{4}$—2 mm betrugen. Zwölf Formen konnten an ihnen beobachtet werden[1]. Es sind:

c{001}	*m*{110}	*k*{101}	*s*{011}	*p*{112}
b{010}	*d*{210}	*n*{102}		
a{100}	*r*{310}	*{305}		
	*{940}			

Die Winkelwerte (siehe folgende Tabelle) schwanken (wie beim Enargit überhaupt) zwischen weiten Grenzen. Die Fundamentalwinkel (110):(1$\bar{1}$0), (001):(101) und (001):(011) stimmen besser mit den Dauberschen[2], auch von Goldschmidt[3] angenommenen Elementen überein, als mit denen die Spencer[4], Stevanović[5] und Moses[6] berechneten. Die berechneten Werte der Tabelle beziehen sich auf das Daubersche Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0{,}8711:1:0{,}8248$$

Winkel		Zahl	Grenzwerte sämtlicher Messungen			Mittelw.	berechnet	Differenz
c:*a*	(001):(100)	2	89° 44′	—	90° 11′	90° 02′	90° 00′	+ 2′
:*k*	:(101)	10	43 10½	—	43 47	43 32	43 26	+ 6
:*n*	:(102)	2	25 33½	—	25 56	25 45	25 20	+25
	:(305)	1		—		29 12½	29 36	—23½
:*s*	:(011)	13	39 18	—	39 45	39 26	39 31	— 5
:*p*	:(112)	1		—		32 20	32 07½	+12½
a:*b*	(100):(010)	1		—		89 56	90 00	— 4
:*k*	:(101)	6	46 23	—	46 41½	46 37	46 34	+ 3
m:*b*	(110):(010)	1		—		49 02	48 56½	+ 5½
:*a*	:(100)	27	40 13	—	43 37	41 11	41 03½	+ 7½
:*m*	:(1$\bar{1}$0)	20	80 55	—	83 25	82 14	82 07	+ 7
:*m*	:($\bar{1}$10)	18	96 29	—	98 51	97 38	97 53	—15
:*d*	:(210)	2	17 27	—	17 41½	17 34½	17 31½	+ 3
	:(940)	1		—		20 04	19 54	+10
r:*r*	(310):(3$\bar{1}$0)	2	32 00½	—	32 28	32 14	32 23	— 9
:*r*	:($\bar{3}$10)	2	147 36½	—	147 55	147 45½	147 37	+ 8½

1) Zur Bezeichnung der Formen des Enargites dienten die von Goldschmidt (Index d. Kristallf., 1, 551 (1886); Winkeltab., 127—128 (1897)) bzw. Spencer (loc. cit., 71—72) gebrauchten Buchstaben (siehe auch in Goldschmidt, Atlas d. Kristallform., Text 3, 119—120 (1916)). Die neuen Formen wurden mit einem * bezeichnet.

2) Pogg. Ann., **92**, 237 (1854).

3) Loc. cit.

4) Loc. cit., 73.

5) Zeitschr. f. Krist., **37**, 242 (1903).

6) Amer. Journ. Sc., **20**, 280 (1905).

Die neue Form {305} muß, trotzdem sie genügend gut meßbar war, als unsicher betrachtet werden, da der Winkel zu *c*(001) den Symbolen (305) und (7 0 12) in gleichem Maße entspricht:

	berechnet	gefunden	Differenz
(001) : (305)	= 29° 36′	29° 12½′	— 23½′
(001) : (7 0 12)	= 28 55		+ 17½

Als unsicher zu betrachten ist auch die neue Form {940}, trotzdem der Winkel zu *m*(110) mit dem berechneten Werte gut übereinstimmt, weil man ihren unscharfen Reflex nur einmal messen konnte. Ich füge noch hinzu, daß der genannte Winkel von dem aus dem einfacheren und schon bekannten Symbol (520)[1]) berechneten (110) : (520) = 21° 51½′ eine größere Abweichung (= 1° 47′) zeigt, als sie die Grenzwerte der übrigen Formen von ihren Mittelwerten aufweisen. Bei den unsicheren neuen Formen wurde von der Bezeichnung mit Buchstaben abgesehen.

Über die Häufigkeit der Formen bzw. Flächen, sowie über deren Größe und Beschaffenheit kann folgendes erwähnt werden:

Die dominierenden Flächen der vertikalen Prismenzone: *a*{100} und *m*{110} erscheinen an jedem einfachen Kristalle, ihre Flächen sind im allgemeinen parallel der Hauptachse gerieft, ihre Reflexe sind meistens lichtstark, aber nur selten einfach; zwischen den Reflexen zweier Flächen tritt öfters eine aus verwaschenen Reflexen bestehende Reflexreihe auf.

b{010} konnte man nur an einem einzigen Kristall mit einer lichtstarken Fläche beobachten; an drei anderen Kristallen war diese Form nur mit dem Mikroskop zu beobachten, aber nicht meßbar. *c*{001}, *k*{101}, *s*{011} erscheinen häufig, meistens mit glatten Flächen, die (besonders von *s*{011}) ausgezeichneten, poliertem Stahl ähnlichen Glanz zeigen und dementsprechend bessere Reflexe geben[2]). *c*{001} fehlte bloß an einem Kristall (Fig. 1, Taf. I).

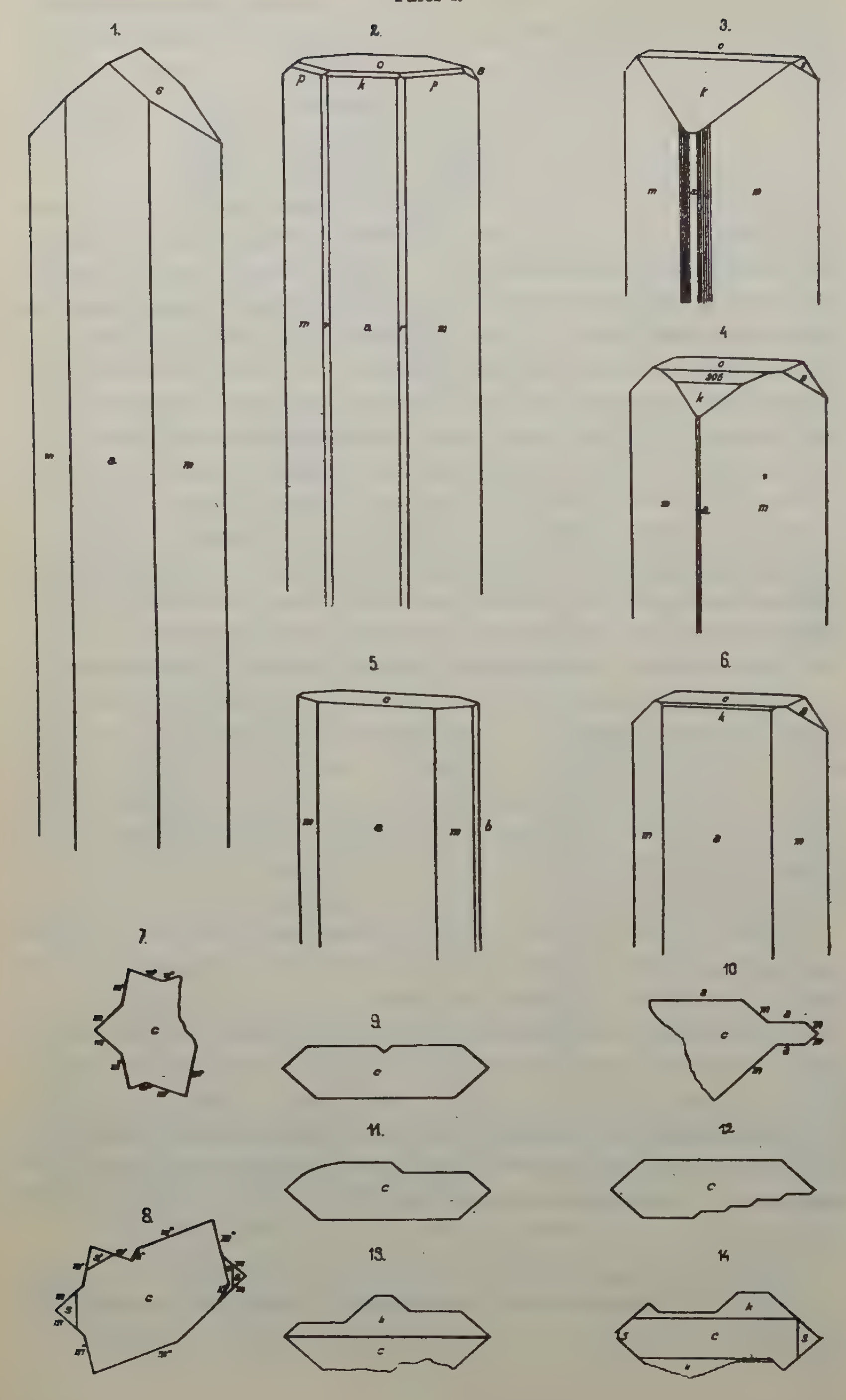
Die Flächen der übrigen Formen erscheinen mit Ausnahme von (305) bloß als außerordentlich dünne Streifen, deren Reflexe nur mit dem Fueßschen »*d*«-Fernrohr zu beobachten waren.

Eine an dem Kristallbruchstück gemessene Fläche von *d*{210} gab einen sehr scharfen, eine andere am Kristall Nr. 13 gemessene (die übrigen *d*-Flächen desselben waren nicht meßbar) einen verwaschenen Reflex. *r*{310} erschien bloß an einem Kristall, aber mit vollständiger Flächenzahl; die Reflexe waren bloß Lichtstreifen. *{940} trat an dem Kristallbruchstück mit {210} zusammen auf und konnte nur mit einer Fläche gemessen werden; der Art des Reflexes wurde schon Erwähnung getan.

1) {520} wurde zuerst von Spencer beobachtet (loc. cit. 71).

2) Einen ausgezeichneten Reflex lieferte die *k*(101)-Fläche des Kristalles in Fig. 3 der Taf. I.

Tafel I.



Die am Kristall Nr. 5 gemessene einzige Fläche von $n\{102\}$ gab einen schwachen Reflex; am Kristall Nr. 4 war genannte Form nicht mit einer größeren Fläche vorhanden, sondern bloß durch winzige Flächenelemente angedeutet, die schwachen Reflex gaben und deren Glitzern man lediglich mit dem Mikroskop des Goniometers beobachten konnte. *{305} beobachtete ich an einem einzigen Kristall mit einer meßbaren Fläche, welche breiter als die vorhergenannten war und befriedigenden Reflex gab.

$p\{112\}$ tritt mit zwei einander gegenüberliegenden, nicht ganz glatten Flächen ebenfalls nur an einem Kristall auf; nur eine derselben gab einen Reflex, dessen Lichtstärke zwar sehr schwach, der aber einfach und daher gut einstellbar war.

Kombinationen. Die beobachteten Formen fanden sich in folgenden gemessenen Kombinationen[1]):

Nummer des Kristalles	Fig.	c {001}	b {010}	a {100}	m {110}	d {210}	r {310}	k {101}	n {102}	*{305}	s {011}	p {112}
1	4	+	·	*	+	·	·	*	·	*	*	·
2	—	+	·	+	+	·	·	*	·	·	*	·
3	6	+	·	+	+	·	·	*	·	·	*	·
4	—	*	·	*	+	·	·	*	*	·	*	·
5	—	+	·	*	+	·	·	*	*	·	·	·
6	—	+	·	+	+	·	·	·	·	·	·	·
7	6	+	·	+	+	·	·	*	·	·	*	·
8 (Zwilling)	8	+	·	·	+	·	·	·	·	·	*	·
		+	·	·	+	·	·	·	·	·	*	·
		+	·	·	+	·	·	*	·	·	·	·
9	1	·	·	+	+	·	·	·	·	·	*	·
10	2	+	·	+	+	·	*	*	·	·	*	*
11	3	*	·	*	+	·	·	+	·	·	*	·
12	14	+	·	+	+	·	·	*	·	·	*	·
13	—	+	·	+	+	*	·	·	·	·	·	·
14	—	+	·	+	+	·	·	·	·	·	·	·
15	5	+	*	+	+	·	·	·	·	·	·	·

Die Häufigkeit der Formen wird durch die folgende Zusammenstellung zur Anschauung gebracht[2]):

1) + = dominierende Formen.

2) Obengenanntes Kristallbruchstück mit eingerechnet.

	m	*c*	*a*	*s*	*k*	*n*	*d*	*b*	*r*	*{940}	*{305}	*p*	
treten an	18	16	15	11	10	2	2	1	1	1	1	1	Kristalle auf.

Fig. 1—6 der Tafel I zeigen in idealer Ausbildung die charakteristischsten der beobachteten Kombinationen.

Habitus. Die Kristalle sind nach der *c*-Achse säulig und zeigen die verschiedenartigsten Übergänge zwischen dem langgestreckten und gedrungenen Habitus; ihre Ausbildung ist sehr selten nadelartig (Fig. 1 u. 2, Taf. I). Hinsichtlich der Ausbildung der Terminalflächen können folgende Typen unterschieden werden:

Typus I: dominierend bzw. ausschließlich *s*{011} (Fig. 1, Taf. I)[1]
» II: » *k*{101} (» 3, » I)[2]
» III: » *c*{001} (» 2, 5, 6, » I)

zwischen II und III gibt es Übergänge (z. B. Fig. 4, Taf. I).

In der vertikalen Prismenzone des zum Typus I gehörigen Kristalles sind *a*{100} und *m*{110} im Gleichgewichte miteinander. In der vertikalen Prismenzone des zum Typus II gehörigen Kristalles dominiert *m*{110}. Bei den zum Typus III gehörigen Kristallen dominiert *a*{100} (Kristalle tafelig nach *a*(100)), oder es ist *a*{100} mit *m*{110} im Gleichgewicht.

Typus I und II sind äußerst selten (von letzterem ein einziger Kristall).

Die Vergleichung obiger Typen mit den in der Literatur anzutreffenden Figuren[3] ergibt, daß die Typen I und II für dem Enargit neu sind[4].

Die Entwicklung der Kristalle ist selten eine ideale. Die Kristalle sind infolge der reduzierten Zahl und ungleichmäßigen Ausbildung der Flächen, sowie durch die äußerst häufigen Flächenwiederholungen [*a*(100) und *m*(110)] verzerrt, oder infolge Materialmangels unvollständig ausgebildet, was sich im Fehlen der Kanten oder des Zusammenhanges der Flächenelemente äußert. Die Ausbildung der Flächen in Form eines Komplexes von Pünktchen ist nicht nur, wie schon erwähnt, an *n*(102), sondern auch an *c*(001) beobachtet worden. Die Fig. 9—14 der Taf. I zeigen das Kopfbild einiger Typen der in außerordentlicher Mannigfaltigkeit er-

---

1) An diesem Kristalle war die Kante $(011):(0\bar{1}1)$ wegen Materialmangel nicht ausgebildet.

2) Die teils aus Flächenwiederholungen gebildeten, an Stelle der Kanten (100) | (110) und $(100) | (1\bar{1}0)$ auftretenden Flächenkomplexe konnten nicht gemessen werden, da man zur Vermeidung einer Beschädigung gezwungen war, den Kristall samt seiner Unterlage zu messen, deren einige Teile die genannten Flächenkomplexe verdeckten.

3) Goldschmidt, Atlas der Kristallform., Atlas 3, 114—115 (1916).

4) Spencer (loc. cit., p. 73) erwähnt, ohne aber eine Abbildung zu geben, daß *k*{101} an den Kristallen von Luzon oft mit großen Flächen erscheint; nach den Mosesschen (loc. cit., 278—279) Figuren der Luzoner Kristalle aber erscheint *k*{101} nicht dominierend.

scheinenden Zerrkristalle[1]). Es konnte auch die parallele Verwachsung größerer Kristallindividuen beobachtet werden.

Die Kristalle sind gewöhnlich mit dem einen oder (Hohlräume überbrückend) mit beiden Enden der Hauptachse aufgewachsen, seltener erfolgte das Anwachsen mit der Seite, alsdann treten beide Flächen der Basis auf.

Es sei noch erwähnt, daß die Kristalle oft mit winzigen Pyritkriställchen bestreut sind.

Zwillinge (Fig. 7 und 8, Taf. I)[2]). Schon Spencer[3]) erwähnt, daß am »Paráder« Enargit sternförmige Zwillinge häufig sind, wobei die horizontalen Achsen der Individuen einen Winkel von nahezu 60° mit einander einschließen. Er gibt $x(320)$ als Zwillingsebene an; ferner erwähnt er, daß an den sternförmigen Zwillingen des Enargites augenscheinlich nie Domen auftreten, die sonst an den einfachen Kristallen häufig erscheinen, und daß die $c(001)$ Flächen der verschiedenen Individuen eine einzige große, glänzende Fläche bilden. Hinsichtlich dieser beiden letzterwähnten Beobachtungen bemerke ich, daß an den Zwillingen des Lahoczaberges auch Domen: $k\{101\}$ und $s\{011\}$ konstatiert werden konnten, und daß zur Seltenheit die $c(001)$ Flächen zum Teile sich nicht in einer Fläche befinden. An dem gemessenen Zwillinge (Fig. 8, Taf. I) zeigt die $c(001)$ Fläche des einen Individuums an den beiden Enden seiner b-Achse eine Parallelverschiebung in Richtung der c-Achse. Meine Messungen ergaben für mm', bzw. mm'': 37°34′ (Mittelwert dreier Winkel), aus dem sich $x(320)$ als Zwillingsfläche ergibt (berechnet = 37°34′)[4]).

Chemische Zusammensetzung. Vom Enargit des Lahoczaberges sind zwei Analysen bekannt. Die mit geringem Material ausgeführte (und nur annähernd genaue) Analyse E. Bittsanszkys[5]) bezieht sich auf aus der Grube »Isten ajándéka« stammenden und wahrscheinlich kristallisierten[6]) — diejenige von Nendtvich[7]) auf »dichten«, schwarzen, allem Anscheine nach der Region der »György«- und »Katalin«- (Katharine)

1 Fig. 9—12 (Taf. I) sind skizzenhaft und wollen nur die Umrisse der Kristalle veranschaulichen.

2) Bezüglich der Fig. 7 siehe sub 1.

3) Loc. cit., 74.

4) Pettkó (loc. cit., 142) erwähnt staurolithähnliche Zwillinge, die aber nach Spencer (loc. cit., 75) eventuell die gewöhnlichen Zwillinge nach $x(320)$ gewesen sein könnten.

5) Bei Pettkó, loc. cit., 144—145.

6) Pettkó gibt nicht an, ob Bittsanszky Kristalle analysierte; weil er aber letzterem nur sehr wenig Material zur Analyse gab, ist es wahrscheinlich, daß es Kristalle gewesen sind.

7) Mathematikai és Természettudományi Közlemények (Budapest, Akademie), **14**, 33—35 (1877).

Stollen[1]) entstammenden Enargit. Es erschien zweckmäßig, auch die Analyse des kristallisierten Enargites des letztgenannten Vorkommens auszuführen.

Zur chemischen Analyse und zur Bestimmung des spez. Gewichtes wurde ein in dem »Középső György«-Stollen gesammeltes, eisenschwarzes, aus großen Krystallindividuen bestehendes, säuliges Aggregat verwendet, dessen Individuen Spaltungsflächen von der Größe 3 × 10 mm zeigten und gegen die zahlreichen Hohlräume des Aggregates mit schönen, großen Kristallflächen begrenzt waren, ja sogar als freie Kristalle in die Hohlräume hineinragten. Man konnte also voraussetzen, daß die angewandte Substanz die chemischen Eigenschaften des kristallisierten Enargites zeigen wird. Da in derselben nur hier und da Dolomit oder Pyrit eingewachsen vorkam, stand mir eine größere Menge ganz rein zur Verfügung. Die zur kristallographischen Untersuchung benutzten kleinen, aufgewachsenen Kristalle konnten nicht zur Analyse verwendet werden, weil abgesehen davon, daß man sehr viele derselben hätte aufopfern müssen, dieselben nach dem Entfernen der ansitzenden Pyritkriställchen, sowie des immer anwesenden Anlaufhäutchens, beinahe zu Staub zerfielen, aus dem man eine genügende Menge entsprechender Stückchen unmöglich gewinnen konnte.

Das spez. Gewicht des mit Alkohol, dann mit Äther gewaschenen und bei 110° C getrockneten Minerals wurde pyknometrisch bestimmt. Nach zwei voneinander unabhängigen, an etwa 0,75 g Substanz bei 20,0° C ausgeführten Bestimmungen ist das spez. Gewicht:

$$\left.\begin{matrix}4{,}486\\4{,}506\end{matrix}\right\}\text{ im Mittelwerte } 4{,}49.$$

Die an 4 g Substanz ausgeführte qualitative Analyse ergab außer den Hauptbestandteilen die Anwesenheit von *Sb*, wenig *Fe*, sehr geringer Mengen *Pb* und *Bi*, sowie Spuren von *Zn* und verschwindende Spuren von *Mn* und *Ni*. Szabó[2]) erwähnt die Anwesenheit von wenig *Au*, *Ag* und *Co* in dem rötlichen, dichten, aus den »György« und »Katalin«-Stollen stammenden Enargite, der nach Nendtvichs Angabe[3]) und auch nach meiner eigenen Beobachtung neben dem schwarzen Enargit und mit denselben verwachsen vorkommt, jedoch konnte ich in der erwähnten Substanzmenge des eisenschwarzen Enargites mikrochemisch die Anwesenheit des *Co* nicht sicher, diejenige des *Au* und *Ag* aber überhaupt nicht konstatieren.

---

1) An der S.-Seite des Lahoczaberges.

2) Földtani Közlöny, **5**, 160 (1875).

3) Loc. cit., 34.

Bezüglich der quantitativen Analyse kann folgendes erwähnt werden. Zur Bestimmung des *As*, *Sb* und der Metalle wurden 0,5206 g bei Gegenwart von Weinsäure in rauchender Salpetersäure gelöst; eine andere Probe von 0,7295 g wurde im Chlorstrome aufgeschlossen[1]) und in derselben wurden *S*, sowie zur Kontrolle *Cu* elektrolytisch bestimmt. Zur Trennung des *As* und *Sb* von den übrigen Bestandteilen diente Na_2S. Das *As* wurde neben dem *Sb* in Gegenwart von Zitronensäure als Ammonmagnesiumarseniat, das *Sb* aus dem Filtrate in der Kälte als Pentasulfid doppelt gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bzw. als Tetraoxyd gewogen. Die geringe Menge (0,07 %) des gelöst gebliebenen *As* wurde im Filtrate des Antimonpentasulfids, und die ebenfalls geringe Menge des im Na_2S gelösten *Cu* in dem aus der Na_2S-Lösung gefällten Arsenantimonsulfid-Niederschlage bestimmt. Die Abscheidung des *Bi* und *Pb* erfolgte als Superoxyde samt einem Teile des *Fe*. Sie wurden nach ihrer Trennung vom letzteren als Oxyde zusammen gewogen; ihre Trennung voneinander konnte bei der geringen Menge (0,1 mg) der Oxyde nicht ausgeführt werden. Die Abscheidung des *Cu* erfolgte in schwefelsaurer Lösung als Sulfid, seine Wägung als Oxyd. Aus monochloressigsaurer Lösung konnte *Zn* nicht in wägbarer Menge abgeschieden werden. Die Abscheidung der geringen Menge (0,0007 g), mit dem *Pb* und *Bi* nicht abgeschiedenen *Fe* erfolgte aus dem Zinkfiltrat mittels Schwefelammonium.

Die Analysenresultate der bei 110° C getrockneten Substanz[2]) sind in der ersten der folgenden drei Tabellen angegeben. Ihre Übereinstimmung mit der Formel $Cu_3(As, Sb)S_4$ ist gut. Die berechneten Werte sind in der zweiten der genannten Tabellen mit den gefundenen verglichen.

Aus der Vergleichung der Analysenresultate mit den Literaturangaben ist ersichtlich, daß hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der von mir analysierte Enargit dem von Nendtvich analysierten nahe steht, betreffs des spez. Gewichtes sich aber von letzterem nicht unbedeutend unterscheidet, sowie daß erstere von dem von Bittsanszky analysierten Enargit hinsichtlich des Antimongehaltes wesentlich abweicht. Seine Zusammensetzung steht am nächsten derjenigen von Butte (Montana; analysiert von Hillebrand)[3]) und Morococha (Peru; analysiert von Plattner)[4]) (siehe die letzte der folgenden drei Tabellen).

1) Über den verwendeten Apparat siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie, **54**, 159—161 (1915).

2) Einen Teil der analysierten Substanz bildete die zur Bestimmung des spez. Gewichtes gebrauchte.

3) Am. Journ. Sc., IV. Reihe **7**, 56 (1899).

4) Bei Breithaupt, Pogg. Ann., **80** (= III. Reihe, **20**), 383 (1850).

	%	Molekülverhältnis				
S	32,34	—	1,000	4,000	4	
As	17,53	0,2319	0,248	0,992	1	($As : Sb = 14,59 : 1$)
Sb	1,93	0,0159				
Cu	48,16	0,7513	0,756	3,024	3	
Fe	0,14	0,0048[2])				
Zn	Spur					
Pb, *Bi*	0,02[1])					
Mn	verschw. Spur					
Ni	» »					
unlösl.	0,06					
	100,18					

	berechnet[3])	gefunden[4])	Differenz
S	32,56	32,49	— 0,07
As	19,03	18,82	— 0,18
Cu	48,41	48,69	+ 0,28
	100,00%	100,00%	

	Lahoczaberg			Butte	Morococha
	kristallin[5]) schwarz »Középsö György« (Zsivny)	»dicht« schwarz »György«-» Katalin« (Nendtvich)	kristallisiert »Isten ajándéka« (Bittsanszky)	(Hillebrand)	(Plattner)
S	32,34	31,66	32	31,44	32,22
As	17,53	18,88	14	17,91	17,60
Sb	1,93	1,36	6	1,76	1,61
Cu	48,16	47,90	47	48,67	47,20
Ag	—	—	Spur	—	0,02
Fe	0,14	Spur	Spur	0,33	0,57
Zn	Spur	—	—	0,10	0,23
Pb	0,02	—	—	—	—
Bi		—	—	—	—
Mn	verschw. Spur	—	—	—	—
Ni	» »	—	—	—	—
unlöslich	0,06	—	—	0,11	—
	100,18	99,80	99	100,32	99,45
spez. Gew.	4,49	4,30	4,475	—	4,430—4,445[6])

1) Infolge der einander naheliegenden Atomgewichte des *Pb* und *Bi* bleibt dieser kleine Wert derselbe, ob der ausgeglühte Blei-Wismuth-Niederschlag bloß aus PbO oder aus Bi_2O_3 bestehend betrachtet wird.

2) Dieser Wert bezieht sich auf $\frac{Fe}{2}$.

3) Aus der Formel Cu_3AsS_4.

4) Das *Sb* und Fe^{II} auf äquivalentes *As* bzw. Cu^I, und nach Weglassung des Unlöslichen — das Ganze auf 100% umgerechnet.

5) Siehe diesbezüglich S. 496.

6) Nach drei Bestimmungen.

Pyrit.

Der Pyrit des Lahoczaberges wird von mehreren Autoren erwähnt: von Pettkó[1]), Andrian[2]), Zepharovich[3]), nach Pettkó von Szabó[4]), endlich von Mauritz[5]). Bei den vier erstgenannten Autoren finden sich gar keine Angaben über die Kristallform; Mauritz erwähnt, daß der im veränderten Biotitamphibolandesit des Lahoczaberges und des Fehérkő's[6]) in großer Menge auftretende Pyrit gut entwickelte Hexaëder bildet.

Folgendes bezieht sich bloß auf die im »Középső-György«-Stollen gesammelten, aufgewachsenen Pyritkristalle, deren Aggregate die Hohlräume des kristallinen Enargites, sowie des grauen Quarzes (der das Muttergestein des Enargites bildet) überziehen. An den in meiner zitierten Arbeit[7]) erwähnten größeren Kristallen, welche zwar infolge der Unebenheit der Flächen nur schlecht, aber doch meßbar waren, konnte die aus folgenden vier Formen:

$$o\{111\},\quad e\{210\},\quad d\{110\},\quad n\{211\}$$

bestehende Kombination beobachtet werden. Die dominierende Form ist $o\{111\}$, deren Kanten von den sehr schmalen Flächen von $d\{110\}$ abgestumpft werden; an ihren Ecken erscheinen die Flächenpaare von $e\{210\}$; $n\{211\}$ tritt nur mit ganz kleinen Flächen auf.

Quarz.

Zepharovich[8]) und Andrian[9]) erwähnen Bergkristalle als Begleiter des Enargites vom Lahoczaberge, ohne aber kristallographische Daten anzugeben.

Die aus dem »Középső-György«-Stollen stammenden, säuligen Kristalle zeigen die Kombination von

$$r\{10\bar{1}1\},\quad z\{01\bar{1}1\} \text{ und } m\{10\bar{1}0\}.$$

Die Flächen der beiden Rhomboëder sind miteinander im Gleichgewicht, oder zeigen verschiedene Größenentwicklung; die Höhe der Prismenflächen ist ungefähr jener der Rhomboëderflächen gleich. Die Messung der gut reflektierenden Flächen ergab folgende Winkelwerte:

---

1) Loc. cit., hält das Vorkommen des Pyrites nur für wahrscheinlich.

2) Jahrb. d. Geol. Reichsanst., Wien, **18**, 519, 520 (1868).

3) Lotos, Prag, **17**, 23 (1867).

4) Loc. cit., 158.

5) Mathematikai és Természettudományi Közlemények (Budapest, Akademie), **30**, 85 (1909).

6) Ein Nachbarberg des zuvorerwähnten.

7) Pag. 149 bzw. 152.

8) Loc. cit.

9) Loc. cit., 520 (1868).

		gefunden	berechnet	Differenz
$m:m$	$(10\bar{1}0):(01\bar{1}0)$	60°00′	60°00′	0′
$r:z$	$(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$	46 16½	46 16	+ ½
$m:z$	$(10\bar{1}0):(01\bar{1}1)$	66 51	66 52	— 1
$m:r$	$(10\bar{1}0):(10\bar{1}1)$	38 13	38 13	0
$r:z$	$(10\bar{1}1):(\bar{1}011)$	51 44	51 47	— 3

Dolomit.

Zur Untersuchung der Dolomitkristalle, die in die Hohlräume des in meiner zitierten Arbeit[1]) erwähnten makrokristallinen Dolomites hineinragen, dienten sieben derselben. Die sicher bestimmten Formen sind:

$$c\{0001\}oR,\quad f\{02\bar{2}1\}-2R,\quad r\{10\bar{1}1\}R,\quad M\{40\bar{4}1\}4R.$$

An den meisten Kristallen erscheint noch ein negatives Rhomboëder, spitzer als $-2R$. Die außerordentlich schmalen Flächen gaben keine meßbaren Reflexe. Die gemessenen und berechneten Winkelwerte sind in folgender Tabelle miteinander verglichen:

		gemessen	berechnet	Differenz
$c:f$	$(0001):(02\bar{2}1)$	62°29′	62°30½′	— 1½′
$:f$	$:(20\bar{2}\bar{1})$	117 30	117 29½	+ ½
$:r$	$:(10\bar{1}1)$	43 38	43 51½	— 13½
$:M$	$:(40\bar{4}1)$	75 18½	75 25	— 6½
$f:f$	$(02\bar{2}1):(20\bar{2}\bar{1})$	79 34	79 36	— 2

Die Kristalle sind nach der dominierenden Basis tafelig, ihre Dicke beträgt ⅓ mm, der Durchmesser der Basisflächen wechselt von 1¾ bis 3¾ mm, die freien Seiten der in Richtung der Nebenachsen aufgewachsenen Kristalle werden gewöhnlich durch drei Flächen des $-2R$ gebildet. R tritt ebenfalls an sämtlichen Kristallen mit unvollständiger Flächenzahl auf; die Flächen sind sehr schmal und erscheinen meistens ohne Kantenbegrenzung. $4R$ konnte bloß an einem Kristall mit einer einzigen Fläche beobachtet werden.

Auf den Flächen der Basis finden sich stets Vertiefungen und durch Flächenwiederholung [(0001) und $(10\bar{1}1)$] verursachte Treppen; manchmal besteht die Basis nicht aus einer zusammenhängenden Fläche, sondern zerfällt in zahlreiche Flächenelemente, und da diese letzteren bzw. die Flächenwiederholungen zugleich reflektieren, gibt sie beinahe ausnahmslos einen einzigen, außerordentlich scharfen Reflex. Die außerordentlich glänzenden Flächen von $-2R$ sind nicht vollkommen eben und geben daher selten einen einzigen scharfen, sondern meistens einen

1) Pag. 148 bzw. 150.

etwas verwaschenen, oder mehrfachen Reflex. Die Reflexe von *R* sind infolge der Kleinheit der Flächen schlecht. Durch Wiederholungen von *R* auf der Basis erhält letztere ein damastartiges Aussehen. Der Reflex der obenerwähnten gut glänzenden Fläche von $4R$ war, der geringen Größe der Fläche wegen, nur sehr schwach.

Baryt.

Im Quarz, der das Muttergestein des Enargites bildet, finden sich nach Zepharovich[1]) regelmäßige Hohlräume, die von ihm ihrer Gestalt bzw. Winkelwerte wegen für negative Formen herausgelöster Barytkristalle gedeutet worden sind; wirkliche Kristalle von Baryt erwähnt aber dieser Autor nicht.

In den mit Dolomit überzogenen Hohlräumchen der in meiner zitierten Arbeit[2]) erwähnten, Whewellit und Schwefel führenden, sulfidisch-quarzigen Ader finden sich in Seltenheit kleine Barytkristalle.

Die Basisdimensionen des gemessenen Kristalles (Fig. 5, Taf. II) in Richtung der *a*- und *b*-Achsen waren: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ mm. Die daran beobachteten acht Formen sind folgende:

$c\{001\}$	$d\{102\}$	$z\{111\}$
$a\{100\}$	$l\{104\}$	$y\{122\}$
$b\{010\}$	$o\{011\}$	

Die beobachteten und berechneten Winkelwerte sind in folgender Tabelle miteinander verglichen:

		beobachtet	berechnet	Differenz
$c:a$	(001):(100)	89°56′	90°00′	−4′
$:l$	:(104)	21 55	21 56½	−1½
$:d$	:(102)	38 50	38 51½	−1½
$:o$	:(011)	52 38	52 43	−5
$:z$	:(111)	64 16	64 18½	−2
$:y$	:(122)	56 58	57 01	−3
$d:d$	(102):(10$\bar{2}$)	102 10	102 17	−7
$o:o$	(011):(01$\bar{1}$)	74 38	74 34	+4
$:b$	(011):(010)	37 19	37 17	+2
$z:z$	(111):(11$\bar{1}$)	51 22	51 23	−1
$y:y$	(122):(12$\bar{2}$)	66 00	65 58	+2

An dem dünntafeligen, mit einem Ende der *b*-Achse aufgewachsenen Kristall dominiert die Basis; die übrigen Formen erscheinen bloß mit schmalen Flächen. An den zwei Enden der *a*-Achse ist die Ausbildung

1) Loc. cit.

2) Pag. 148 bzw. 150.

verschieden: an dem einen treten die Makrodomen $d\{102\}$ und $l\{104\}$, an dem anderen die $a\{100\}$ Endfläche auf.

Whewellit[1]).

Gemessen wurden vier Kristalle und ein Kristallbruchstück; dieselben zeigten folgende neun Formen[2]):

$c\{001\}$	$m\{110\}$	$e\{\bar{1}01\}$	$f\{112\}$
$b\{010\}$	$n\{230\}$	$x\{011\}$	$s\{\bar{1}32\}$
	$u\{120\}$		

Die folgenden zwei Tabellen enthalten die Dimensionen der gemessenen Kristalle (Fig. 1—4, Taf. II), bzw. die beobachteten und berechneten[3]) Winkelwerte:

Nr. des Kr. u. der Fig.	Dimension in Richtung der	
	c-Achse	b-Achse
1.	2 mm	1 mm
2.	$1\frac{1}{2}$ »	$\frac{1}{2}$ »
3.	$1\frac{1}{2}$ »	$\frac{1}{2}$ »
4.	1 »	$\frac{1}{2}$ »

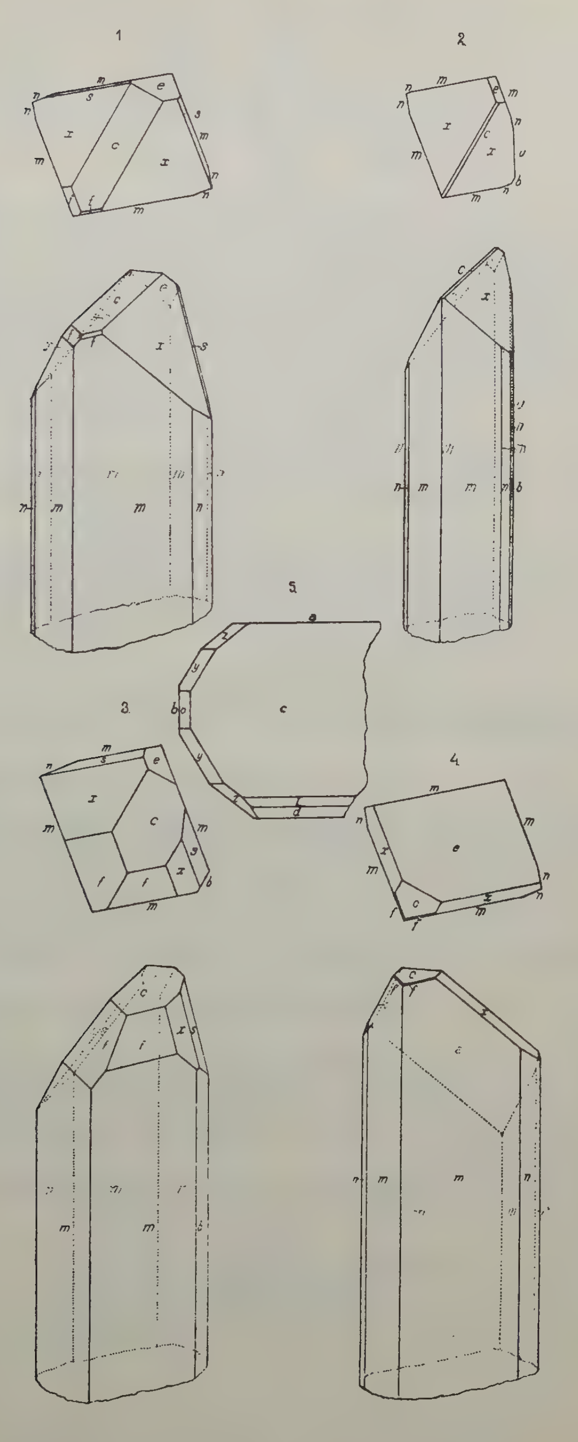
		beobachtet	berechnet	Differenz
$c:e$	$(001):(\bar{1}01)$	70°34′	70°32′	+ 2′
$:x$	$:(011)$	52 36	52 $35\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$
$:f$	$:(112)$	39 05	38 $54\frac{1}{2}$	+ $10\frac{1}{2}$
$:m$	$:(110)$	76 36	76 46	— 10
$x:b$	$(011):(010)$	37 $23\frac{1}{2}$	37 $24\frac{1}{2}$	— 1
$:e$	$:(\bar{1}01)$	78 17	78 19	— 2
$:s$	$:(\bar{1}32)$	25 17	25 11	+ 6
$:m$	$:(110)$	49 58	49 44	+ 14
$:f$	$:(112)$	37 02	36 51	+ 11

1) In meiner zitierten Arbeit (p. 147 bzw. 150) erwähnte ich, daß der Whewellit von Recsk ein neues Mineral für Ungarn sei. Daran anschließend und ergänzend bemerke ich, daß H. T. Brooke (Phil. Mag., **16**, 449 (1840)) über jenes Calcitexemplar, an welches sich die durch ihn als oxalate of lime beschriebenen originalen Whewellitkristalle befanden, folgendes angibt: »It is uncertain from whence the specimen was brought, but Mr. Heuland supposes it to have from Hungary«. Dana (System, I.—VI. Ausg.) bringt nicht diese unsichere Angabe, sondern bezeichnet von unbekannten Fundort stammend die Brookeschen Kristalle.

2) Die Buchstaben sind die von Goldschmidt (Beitr. z. Krist. u. Min., **I**, 202 bis 205 (1918); Atlas d. Kristallf., IX (Text), 70—72 (1923)) angenommenen.

3) Der Berechnung wurden die Millerschen Elemente zugrunde gelegt, die sich auch aus Goldschmidt's, an ausgezeichnet ausgebildeten Kristallen vorgenommenen Messungen (Beitr. z. Krist. u. Min., **I**, 203 (1918)) ergeben.

Tafel II.



$m:m$	$(110):(1\bar{1}0)$	79°04′	79°24′	— 20′
$:u$	$:(120)$	19 01	19 15	— 14
$:s$	$(\bar{1}10):(\bar{1}32)$	43 35	43 13	+ 22
$n:n$	$(230):(2\bar{3}0)$	102 42	102 28	+ 14
$:u$	$:(120)$	7 53	7 43	+ 10
$u:b$	$(120):(010)$	31 12	31 03	+ 9

Die Kante $(1\bar{1}0)|(2\bar{3}0)$ des 2. Kr. wird durch eine sehr schmale Fläche nicht ganz parallel abgestumpft, aber das Bild ihres Reflexes zeigt keine größere Abweichung vom Schnittpunkt des Fadenkreuzes, als eine solche, wie man sie bei Einstellung eines Flächenpaares der vertikalen Prismenzone der gemessenen Kristalle bei den übrigen Flächen der genannten Zone beobachten konnte. Der Winkel der genannten, einen doppelten, schlechten Reflex liefernden Fläche zu $(1\bar{1}0)$ beträgt 7°18′ bzw. 6°54′,

der berechnete Wert für $m:n_1 = (110):(790)$ ist 7°10′
» » » » $m:D = (110):(340)$ ist 7°33′

demzufolge genannte Fläche zu $n_1\{790\}$ oder $D\{340\}$, eventuell einer Vicinalen dieser angehörend zu betrachten ist; wegen ihrer unsicheren Deutbarkeit wurde dieselbe weder in die Fig. 2 der Taf. II eingezeichnet, noch in obiger Tabelle aufgenommen.

Am vorhergenannten Kristallbruchstücke wird die Kante $(\bar{1}10)|(\bar{1}\bar{1}0)$ durch eine außerordentlich schmale, nicht meßbare Fläche (vielleicht $(\bar{1}00)$?) abgestumpft.

Die vertikalen Prismenflächen sind im allgemeinen uneben und zeigen Spuren einer nicht genau orientierten, nur annähernd vertikalen Streifung, manchmal sind sie auch gekrümmt; demzufolge geben dieselben im allgemeinen schlechte, mehrfache Reflexe, manchmal Reflexbänder, deren Bilder sich über das ganze Gesichtsfeld des Fernrohres ausbreiten; zu genauen Messungen sind sie daher im allgemeinen ungeeignet:

$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ schwankt zwischen 78°48′ — 79°17′,

die Reflexe von $n\{230\}$ aber sind im allgemeinen besser. Eine Ausnahme bildet die glatte $u(120)$-Fläche, die einen guten Reflex lieferte.

Die terminalen Flächen, sowie $b(010)$ zeigen ausgezeichneten Glanz und liefern gute Reflexe.

Bezüglich der Häufigkeit der sicher konstatierten Formen sei erwähnt, daß

u bloß an 1 Kristall (2. Kr.)
b » 2 Kristallen (2., 3. Kr.)
f » 3 » (1., 3., 4. Kr.),

die übrigen an allen vier Kristallen zu konstatieren waren. $n\{230\}$ erscheint manchmal mit reduzierter Flächenzahl, $u\{120\}$ konnte bloß mit einer einzigen Fläche beobachtet werden.

Die beobachteten Kombinationen waren[1]:

1. Kr.: *m x n c e f s*
2. » : *m x n u b c e*
3. » : *m n x c b f s e*
4. » : *m e n c x f*

Die Whewellitkristalle sind nach der dominierenden vertikalen Prismenzone säulig und zeigen hinsichtlich der Ausbildung der Terminalflächen drei Typen:

Typus I: es dominiert $x\{011\}$ (1. und 2. Kr.),
» II: » » $e\{\bar{1}01\}$ (4. Kr.),
» III: Terminalflächen im großen und ganzen im Gleichgewicht miteinander (3. Kr.).

Der einzige, prächtige, 3 mm lange langgestreckt-herzförmige Zwilling konnte wegen Gefahr des Zerbrechens nicht abgetrennt und somit auch nicht gemessen werden.

Budapest, den 10. Juli 1924.

Magyar Nemzeti Muzeum.

Eingegangen den 23. Juni 1925.

1) In der Reihenfolge der Flächen wurde ihre Größe nach Möglichkeit eingehalten.

XXVI. Kristallographische Untersuchungen an den Pyriten des Komitates Krassó-Szörény[1].

Von

Karl Zimányi in Budapest.

(Mit 5 Textfiguren und 5 Tafeln im Text.)

Das Vorkommen.

Die verschiedenen Erzvorkommen im Komitate Krassó-Szörény stehen mit den Eruptivgesteinen in genetischem Zusammenhange. Die Erzstöcke befinden sich meistens am Kontakte oder in dessen Nähe, zuweilen dringen sie auch in die Eruptivgesteine selbst ein. Im nördlichen Teile des Gebietes (Vaskö, Dognácska) finden sich hauptsächlich Oxyde, hingegen im Süden (Oraviczabánya, Csiklovabánya, Szászkabánya, Ujmoldova) vorwiegend sulfidische Erze.

In der Umgebung von Dognácska und Vaskö lagern auf den kristallinen Schiefern muldenförmig mesozoische Gesteine, größtenteils Kalksteine. Wo diese die Eruptivgesteine durchbrachen, wurden sie an mehreren Stellen in weiter Ausdehnung zu kristallinischem Kalkstein metamorphosiert. Hier finden sich Kontakt-Mineralbildungen und kontaktmetamorphe Erzmassen. Die Erze (hauptsächlich Magneteisen, weniger Roteisenstein und verschiedene Sulfide) bilden linsenförmige Massen in der Nähe des Kalksteines, des Diorits (Banatit) und der kristallinen Schiefer.

In alten Zeiten wurden auf diesem Gebiete nur Edelmetalle, Kupfer und Bleierze gewonnen; »Simon und Juda« war im XVIII. Jahrhundert eine der reichsten Kupfergruben, auf »Paulus« wurden Bleierze, auf der »Charfreitag«-Grube (walachisch »Vinere Mare«) Eisenkiese gewonnen. Am Ende des XVIII. Jahrhunderts[2]) begann man den Eisenerzbergbau, welcher späterhin ausschließlich betrieben wurde.

---

1) Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der ungar. Akad. d. Wissensch. am 30. April 1923, hier gekürzt mitgeteilt aus dem ungar. Original. Bisher erschien nur ein kurzes Resumée in Mathem. ès természettud. Értesitö, Budapest, **41**, 152 bis 158, (1925).

2) J. Esmark, Kurze Beschreibung einer mineralog. Reise durch Ungarn usw. Freiberg 1778, S. 77.

Der kristallisierte Schwefelkies kommt in den Erzbergwerken des Komitates als Begleitmineral allgemein vor; schöne, flächenreiche oder große Kristalle findet man nur in Dognácska, Vaskö und Majdan, von den übrigen Fundorten sind nur einfache Kombinationen der gewöhnlichsten Formen *a*, *o*, *e* bekannt.

Dognácska.

Mit Hämatit und Magnetit kommen die schönen, großen hexaedrischen Kristalle hauptsächlich auf den Gruben »Petrus-Paulus« und »Markus« vor, oft haben sie eine Kantenlänge von etwa 3 cm. Die flächenreichsten Kristalle findet man im Tale des Rissova-Baches in den Kiesgruben »Vier Evangelisten« und »Charfreitag«, ihre Größe variiert von einigen Millimetern bis zu 5—8 cm.

In der älteren Literatur finden sich kaum einige kristallographische Angaben über den Pyrit von Dognácska, meist wurde das Vorkommen nur kurz beschrieben[1]). In neuerer Zeit habe ich einige meiner Beobachtungen in kurzen Originalmitteilungen veröffentlicht[2]), jedoch meistens ohne Angabe von Winkelwerten und ohne Kristallfiguren. Die Pyritkristalle von der Grube »Markus« sind formenarm und sitzen auf Rot- oder Magneteisenstein, oft unmittelbar neben den herrlichen Eisenglanzkristallen[3]).

Die beobachteten Formen sind: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $e\{210\}$, $\vartheta\{430\}$, $n\{211\}$, die zwei letzteren treten nur sehr untergeordnet auf. Die Kristalle sind vorwiegend von hexaedrischem Habitus, nicht selten sind es parallele Fortwachsungen. Als Begleitminerale finden sich Kalkspat, Braunspat, Siderit, Quarz, Chalcedon, Malachit und Nakrit meistens vereinzelt in den verschiedenen Grubenteilen. Die schönen Eisenglanz- und Pyritkristalle umhüllt oft eine Limonitkruste (bis zu 1 mm Dicke) jüngerer Bildung.

---

1) J. v. Born, Briefe über mineralog. Gegenstände auf einer Reise durch Ungarn usw. Frankfurt und Leipzig 1774, S. 47. — J. Esmark, loc. cit. — C. C. v. Leonhard, Handbuch einer allgem. Topogr. Mineralogie. Frankfurt a. M. **2**, 386, 1828. — C. A. Zipser, Versuch eines topogr. mineralog. Handbuches von Ungarn. Oedenburg 1817, S. 65. — V. v. Zepharovich, Mineralog. Lexikon. Wien, **1**, 336, 1859. — B. v. Cotta, Erzlagerstätten im Banat und Serbien. Wien 1864, S. 62—71.

2) Földtani Közlöny, **40**, 591, 1910; **41**, 616, 1911; **42**, 838, 1912; Annalles hist. natur. Musei Nation. Hungar., **11**, 257, 1913; Centralblatt für Min. Geol. usw. Nr. 11, 321, 1922.

3) Dieses schöne Vorkommen wurde zuerst von J. Krenner bekannt gemacht und war mehrmals Gegenstand eingehender kristallographischer Untersuchungen, Földtani Közlöny, **17**, 556, 1887; Tschermaks Mineral. und petrogr. Mitteil. **16**, 519, 1897; N. Jahrb. für Min. Geol. usw. **24**, 325, 1907; Centralblatt für Min. Geol. usw. Jahrg. 1924, S. 321.

Am linken Ufer des kleinen Rissova-Baches liegt die »Vier Evangelisten«-Grube. Die Pyritkristalle sitzen auf Spalten und Drusenräumen eines sehr verwitterten kristallinen Schiefers. Die größeren Spalten werden von einer aus Quarzbruchstücken, verwittertem Feldspat und Pyrit bestehenden Breccie ausgefüllt[1]). Die Pyritkristalle sind hier ebenfalls oft mit einer leicht ablösbaren Limonithülle überzogen. Die Kristalle (meistens von 3—5 mm Größe, selten bis zu 2 cm) haben vorwiegend dyakisdodekaedrischen, selten hexaedrischen Habitus; die sichergestellten Formen sind: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $e\{210\}$, $s\{321\}$, $t\{421\}$.

Die schönsten, formenreichsten Kristalle stammen von der »Charfreitag«-Grube, ihre Größe variiert von einigen Millimetern bis zu 5 bis 8 cm. Die großen Kristalle sind nicht selten von Sprüngen durchsetzt. Ihre Flächen sind korrodiert und zuweilen mit natürlichen Ätzfiguren versehen. Nicht häufige Begleitmineralien sind Bleiglanz jüngerer Bildung mit den Formen {100}, {111}, Arsenkies, Blende, Markasit. Selten findet man neben dem Bleiglanz eine Pyritpseudomorphose von gruppenbildenden hexagonalen Tafeln, vielleicht nach Pyrrhotin. Die Schwefelkieskristalle dieser Grube verwittern viel schneller als diejenigen von der Grube »Markus«; an den letzteren ist eine Veränderung kaum bemerkbar, obwohl sie schon 40—50 Jahre oder noch länger in der Sammlung liegen, während die schönsten Stufen und Kristalle von der »Charfreitag«-Grube verhältnismäßig schnell verwittern und zerfallen, trotzdem dieselben viel später in die Sammlung kamen.

Kristallformen, Winkelmessungen und Flächenbeschaffenheit.

In den älteren Arbeiten findet man kaum einige kristallographische Angaben über den Schwefelkies von Dognácska. Wackernagel[2]) führt als sichergestellte Formen an: $W\{100\}$, $P\{210\}$, $G\{110\}$, $O\{111\}$, $L\{211\}$, auf Grund von angenäherten Messungen fügt er noch als neue Formen $S\{10.7.0\}$ und $T\{14.7.4\}$ hinzu, bemerkt jedoch, daß dieselben möglicherweise die bereits bekannten Formen $g\{320\}$ und $t\{421\}$ sind[3]). V. v. Zepharovich[4]) führt in seinem Mineral. Lexikon diese Arbeit nicht an, wie auch bei Rose[5]) finden wir bloß einige Formen angegeben.

Im folgenden faßte ich meine früheren und späteren Beobachtungen zusammen und ergänze diese mit ausführlichen Winkelangaben sowie einigen charakteristischen Kristallfiguren.

---

1) Földtani Közlöny, **41**, 616, 1911.

2) Programm der Real- und Gewerbeschule zu Elderfeld vom Herbst 1851, S. 10.

3) Loc. cit. S. 11.

4) Loc. cit. **1**, 336.

5) Poggendorffs Annalen der Phys. usw. **142**, 17, 1871.

Der größte Teil des Untersuchungsmaterials stammt aus der reichhaltigen Sammlung des Magyar Nemzeti Múzeums; mehrere lose, schöne Kristalle wurden mir von Herrn kgl. ung. Obergeologen Prof. Dr. Aurel Liffa zur Untersuchung übergeben, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausspreche.

An den gemessenen Kristallen konnte ich 77 einzelne Formen feststellen, von welchen 14 zuerst an diesem Vorkommen als neue für den Schwefelkies nachgewiesen wurden (S. 528 am Ende dieser Arbeit). Die Mehrzahl der Formen ist selten, meistens mit untergeordneten, unvollzähligen oder gar nur einzelnen Flächen. Nahezu konstante Formen sind: $a\{100\}$, $o\{111\}$ und $e\{210\}$. Sehr häufig sind: $t\{421\}$, $s\{321\}$, $p\{221\}$, $n\{211\}$, schon weniger häufig $d\{110\}$. Die übrigen Formen sind mehr oder weniger selten, einige beobachtete ich nur an zwei oder drei Kristallen.

In der folgenden Tabelle sind die an 85 gemessenen Kristallen beobachteten Formen zusammengestellt mit Angabe der Zahl der Kristalle (Kr.), an denen sie gefunden wurden und des Kombinationstypus[1]).

Die gewöhnlichsten Formen a, o, e und s wurden an allen fünf Kombinationstypen beobachtet, das Ikositetraeder n mit Ausnahme des dyakisdodekaedrischen Typus an den vier übrigen, das Rhombdodekaeder an den drei ersten Typen. Es gibt Formen, welche bloß an einem Kom-

Beobachtete Formen	Kr.	Kombinationstypen				
		I	II	III	IV	V
$a\{100\}$	54	+	+	+	+	+
$o\{111\}$	58	+	+	+	+	+
$d\{110\}$	22	+	+	+	·	·
$b\{910\}$	1	·	+	·	·	·
$c\{710\}$	2	+	·	·	·	·
$\delta\{610\}$	2	·	·	+	·	·
$J\{11.2.0\}$	4	+	·	+	·	·
$C\{16.3.0\}$	2	+	·	·	·	·
$h\{410\}$	10	+	·	+	·	·
$A\{11.3.0\}$	1	·	+	·	·	·
$\gamma\{720\}$	4	·	+	·	·	·
$\varepsilon\{10.3.0\}$	3	+	+	·	·	·
$f\{310\}$	7	·	+	·	·	·
$\mathfrak{D}\{830\}$	3	+	·	+	·	·
$k\{520\}$	2	·	+	·	·	·
$\mathfrak{E}\{12.5.0\}$	2	·	+	·	·	·

1) Es bezieht sich die Kolonne I auf oktaedrische, II auf pentagondodekaedrische, III auf »Mittelkristalle«, IV auf dyakisdodekaedrische, V auf hexaedrische Kombinationen.

Beobachtete Formen	Kr.	Kombinationstypen				
		I	II	III	IV	V
O {730}	3	·	+	+	·	·
e {210}	32	+	+	+	+	+
$\varkappa$ {850}	4	+	·	·	·	·
ϑ {430}	10	+	+	·	·	·
D {540}	2	·	+	·	·	·
ν {650}	9	+	+	·	·	·
σ {760}	1	+	·	·	·	·
Λ' {10.11.0}	9	+	+	+	·	·
ξ' {890}	9	+	+	+	·	·
π' {780}	5	+	+	·	·	·
σ' {670}	9	+	+	·	·	·
ν' {560}	6	+	+	+	·	·
D' {450}	11	+	+	·	·	·
ϑ' {340}	7	+	·	+	·	·
Γ' {570}	3	+	·	·	·	·
g' {230}	13	+	·	+	·	·
h' {140}	1	·	+	·	·	·
{665}	1	+	·	·	·	·
{554}	2	+	+	·	·	·
{443}	4	+	+	·	·	·
r {332}	3	·	+	·	·	·
{553}	1	·	+	·	·	·
{774}	1	·	+	·	·	·
p {221}	42	+	+	+	·	·
μ {411}	2	+	·	·	·	·
{722}	3	+	+	·	·	·
ω {522}	8	+	+	+	·	·
ψ {944}	1	+	·	·	·	·
n {211}	48	+	+	+	·	+
{11.6.6)	2	+	·	·	·	·
{955}	2	+	·	+	·	·
{744}	1	+	·	·	·	·
{12.7.7}	3	+	·	·	·	·
{533}	3	+	·	·	·	·
{855}	1	+	·	·	·	·
{10.7.7}	2	+	·	·	·	·
{544}	1	+	·	·	·	·
Π {655}	1	+	·	·	·	·
{766}	3	+	·	·	·	·
{16.7.4}	1	·	+	·	·	·
{16.8.1}	1	·	·	+	·	·
{18.9.2}	2	+	·	·	·	·
w {841}	3	+	·	·	·	·
{10.5.2}	3	·	+	+	·	·
t {421}	43	+	+	+	+	+

Beobachtete Formen	Kr.	Kombinationstypen				
		I	II	III	IV	V
𝔥{13.7.1}	7	·	+	·	·	·
𝔧{741}	3	+	+	·	·	·
R{742}	1	·	·	+	·	·
Y{10.6.1}	3	·	+	·	·	·
Σ{532}	1	·	+	·	·	·
s{321}	36	+	+	+	+	+
{10.7.4}	1	+	·	·	·	·
M{432}	4	+	+	·	·	·
G{543}	1	+	·	·	·	·
𝔅{654}	1	+	·	·	·	·
*{13.11.9}	1	+	·	·	·	·
{876}	2	+	+	·	·	·
{635}	3	+	·	·	·	·
{634}	2	·	+	·	·	·
{834}	2	·	+	·	·	·
{20.2.5}	1	·	+	·	·	·

binationstypus beobachtet wurden wie Y{10.6.1} und 𝔥{13.7.1} an den pentagondodekaedrischen, einige Ikositetraeder bloß an den oktaedrischen Kristallen.

Die Flächen des Hexaeders sind nicht selten (selbst an großen Kristallen) vollkommen spiegelglatt, jedoch meistens zart oder tiefer gerieft nach der Richtung einer kristallographischen Kante. Oft zieht sich die Streifung nach drei Kantenrichtungen hin und geht auch in treppenförmige Flächenwiederholungen über, wie an den Kristallen der »Vier Evangelisten«-Grube, verursacht durch a, e, t (Taf. V, Fig. 5 und 6) und an denjenigen von der Grube »Markus«, hervorgerufen durch a, e, n oder a, e, o (Taf. V, Fig. 3).

Wenn auf den Oktaederflächen Streifung vorhanden ist, so verläuft sie nach drei, zuweilen auch nach sechs Richtungen, besonders an der Peripherie der Flächen; in der Mitte sind die Flächen meistens vollkommen glatt. Treppenförmiger Aufbau ist auch gewöhnlich. Die Streifung ist parallel zu den Kantenrichtungen [a:o] (Taf. I, Fig. 4), [t:o] (Taf. II, Fig. 3) oder [e:o] (Taf. I, Fig. 2), an den Flächenwiederholungen beteiligen sich o, n, s, t, e. Auf den Oktaederflächen erheben sich oft flache, dreiseltener sechsseitige, abgestumpfte Erhöhungen, deren Seitenflächen die Formen a, n, p, s bilden (Taf. V, Fig. 3 und Taf. II, Fig. 4).

An den Flächen der größeren Kristalle beobachtet man auch eigentümlichen, brokatartigen Glanz; dies rührt von der kleindrusigen Beschaffenheit der Oberfläche her, verursacht von den zahlreichen, dicht aneinandergereihten, winzigen Hexaederecken (Taf. III, Fig. 7).

Das Rhombdodekaeder ist an den oktaedrischen Kristallen häufiger, an den des IV. und V. Typus wurde es nicht beobachtet; wenn mit breiteren Flächen entwickelt, sind diese zart gerieft parallel den Kanten $[a:d]$ (Taf. I, Fig. 5).

Von den Pentagondodekaedern kommt vorherrschend nur $e\{210\}$ vor; meistens sind die Flächen parallel den Kanten $[a:e]$ gestreift, und zwar in der Nähe der Hexaederflächen dichter, in der Richtung gegen d oft gänzlich verschwindend (Taf. III, Fig. 5). Die Riefung verursachen nicht bloß die schmalen Flächenelemente von a, sondern auch andere Pentagondodekaeder aus dem Zonenstück [410:210], wie dies die approximativen Messungen zeigten. Seltener ist die Streifung in der Richtung der Kanten $[e:t]$, hervorgerufen durch schmale, jedoch zuweilen gut reflektierende Dyakisdodekaederflächen aus der Zone $[1\bar{2}0]$ (Taf. III, Fig. 3).

Die übrigen Pentagondodekaeder sind nicht häufig, selbst $\vartheta\{430\}$ und $\nu\{650\}$ nicht. Diese zwei Formen, die an Kristallen anderer Fundorte gewöhnlich beobachtet werden und nicht selten mit großen Flächen erscheinen, sind an den Kristallen von Dognácska untergeordnet.

In den folgenden Tabellen, in denen die gemessenen Normalenwinkel angegeben sind, bezieht sich n auf die Zahl der Kanten.

	Gemessen	n	Berechnet
(100):(910)	= 6°29′	1	6°20′24″
:(710)	= 8 10 — 8°23′	3	8 7 48
:(610)	= 9 34 — 9 54	6	9 27 44
(610):(111)	= 48 18	1	48 21 46
(100):(11·2·0)	= 10 6 — 10 25	6	10 18 15
:(16·3·0)	= 10 38 — 10 56	4	10 37 10
:(410)	= 13 55 — 14 8	8	14 2 10
(210):(11·3·0)	= 11 13	1	11 18 39
(100):(720)	= 15 35 — 15 52	4	15 56 44
:(10·3·0)	= 16 51 — 16 59	5	16 41 57
:(310)	= 18 25 — 18 56	4	18 26 5
(221):(310)	= 32 34	1	32 30 39
(100):(830)	= 20 25 — 20 40	2	20 33 21
:(520)	= 21 41 — 21 48	2	21 48 5
:(12·5·0)	= 22 38 — 22 40	2	22 37 11
:(730)	= 23 15 — 23 23	3	23 11 55
:(210)	= 26 29 — 26 38	166	26 33 54
:(850)	= 31 51 — 32 1	5	32 0 19
(210):(430)	= 10 15 — 10 22	10	10 18 17
(100):(540)	= 38 42	2	38 39 35
(121):(540)	= 34 1	1	34 1 9

	Gemessen	n	Berechnet
(100):(650)	= 39° 45′—39° 51′	5	39° 48′ 20″
(210):(650)	= 13 9 —13 16	15	13 14 26
(100):(760)	= 40 30	1	40 36 4

Von den zehn negativen Pentagondodekaedern treten bloß $D'\{450\}$ und $g'\{230\}$ häufiger auf, beide mit größeren, glänzenden Flächen. D' ist an den pentagondodekaedrischen Kristallen häufiger, die größeren Flächen sind stellenweise korrodiert; an den oktaedrischen Kristallen sind die Flächen dieser Form klein, auffallend glatt und haben tadellosen Glanz. An den oktaedrischen Kristallen sind die Flächen von g', wenn auch fein gerieft, immer sehr glänzend und reflektieren ausgezeichnet.

Die Flächen der Formen $\mathcal{A}'\{10\cdot11\cdot0\}$, $\xi'\{890\}$, $\pi'\{780\}$, $\sigma'\{670\}$, $\nu'\{560\}$ oscillieren meistens miteinander und bilden gefurchte Scheinflächen, liefern aber auf dem Goniometer gute Reflexe; seltener findet man $\mathcal{A}'$, π' und σ' mit vereinzelten größeren Flächen (Taf. IV, Fig. 2). Kleine, glatte oder sehr fein geriefte, jedoch gut spiegelnde Flächen der Pentagondodekaedern $\sigma'\{670\}$ und $\Gamma'\{570\}$ fand ich an den Kombinationen Nr. 24 und 33 nebeneinander in derselben Zone.

	Gemessen	n	Berechnet
(10·11·0):(010)	= 42° 2′—42° 25′	5	42° 15′ 59″
:(210)	= 21 13 —21 20	3	21 10 7
:(111)	= 35 19	1	35 21 21
(890):(010)	= 41 28 —41 46	7	41 38 0
:(210)	= 21 35 —21 58	8	21 48 6
(780):(010)	= 41 3	1	41 11 9
:(210)	= 22 15 —22 23	4	22 14 57
(670):(010)	= 40 22 —40 43	4	40 36 4
:(210)	= 22 45 —22 59	5	22 50 2
(560):(010)	= 39 42 —39 58	4	39 48 20
:(210)	= 23 16 —23 30	3	23 37 46
(450):(010)	= 38 25 —38 40	18	38 39 35
:(210)	= 24 21 —24 47	23	24 46 31
:(021)	= 45 40 —45 41	2	45 41 56
(340):(010)	= 36 40 —36 57	14	36 52 11
(570):(010)	= 35 39 —35 47	5	35 32 15
(230):(010)	= 33 40 —33 47	16	33 41 24

Von den Triakisoktaedern ist nur $p\{221\}$ von Bedeutung mit gut ausgebildeten, mittelgroßen, oft auch ganz kleinen Flächen; die Streifung, wenn überhaupt vorhanden, ist dichter in der Nähe der Oktaederfläche (Taf. V, Fig. 2). Die übrigen Triakisoktaeder findet man sehr untergeordnet in vielfacher Wiederholung mit p und o, an den Kanten [211:112] oder zwischen den Flächen von p und o.

	Gemessen	n	Berechnet
(111):(665) =	4°46′	1	4°45′ 19″
:(554) =	5 43 — 5°55′	3	5 46 5
:(443) =	7 12 — 7 22	7	7 19 33
:(332) =	9 58 — 10 21	6	10 1 30
:(553) =	12 30	1	12 16 26
:(774) =	13 23	1	13 15 45
:(221) =	15 40 — 15 49	76	15 47 35
(212):(210) =	41 40 — 41 50	33	41 48 37

Die Flächen des gewöhnlichsten Deltoidikositetraeders $n\{211\}$ sind häufig groß, entweder vollkommen spiegelglatt, oder mit Kombinationsstreifung parallel den Kanten [100 : 111]. Die Streifung erstreckt sich entweder auf die ganze Fläche (Taf. I, Fig. 4), oder sie ist bloß in der Nähe der Oktaederflächen anzutreffen (Taf. I, Fig. 6). Die Flächen alternieren gerne mit $o\{111\}$; auf diese Weise entstehen dann treppenartige Gebilde (Taf. II, Fig. 4). Es zeigen kleine, aber gut entwickelte Flächen nur noch die Formen $\mu\{411\}$, $\omega\{522\}$ und $\{722\}$; die übrigen Ikositetraeder treten bloß als sehr schmale Facetten, oder als Elemente der Kombinationsstreifung auf den Flächen von n und o auf. Für $\{722\}$ konnte ich bei der Messung die Tautozonalität tatsächlich beobachten in der Zone $[2\bar{2}1 : 421 = \bar{2}16]$, für $\omega\{522\}$ zu den Zonen $[101 : 421 = \bar{2}32]$ und $[210 : 102 = 2\bar{4}\bar{1}]$.

	Gemessen	n	Beobachtet
(411):(100) =	19°27′ — 19°34′	4	19°28′ 16″
(722):(100) =	21 55 — 21 59	2	22 0 1
:(421) =	10 42	1	10 39 55
:(210) =	18 35	2	18 36 6
(522):(100) =	29 30 — 29 32	14	29 29 46
:(101) =	30 28 — 30 29	2	30 29 55
(944):(100) =	32 10	1	32 9 3
(211):(100) =	35 15 — 35 18	22	35 15 52
:(210) =	24 3 — 24 7	98	24 5 41
(11·6·6):(100) =	37 30 — 37 43	3	37 38 46
(955):(100) =	38 20 — 38 21	2	38 9 18
(744):(100) =	39 0	1	38 56 33
(12·7·7):(100) =	39 11 — 39 35	3	39 31 16
(533):(100) =	40 3 — 40 11	3	40 18 56
(855):(111) =	13 18	1	13 15 45
(10·7·7):(111) =	10 2 — 10 5	2	10 1 30
(544):(100) =	48 32	1	48 31 37
(655):(111) =	4 46 — 4 58	2	5 3 4
(766):(100) =	50 27 — 50 38	2	50 28 43

Die meisten positiven Dyakisdodekaeder gehören den zwei Zonen [1$\bar{2}$1] und [1$\bar{2}$0] an, zur ersten gehören {876}, *{13·11·9}, 𝔅{654}, *G*{543}, *M*{432}, {10·7·4}, *s*{321}, 𝔧{741}, 𝔥{13·7·1}, zur letzteren {16·8·1}, {18·9·2}, *w*{841}, {10·5·2}, *t*{421}.

Die gewöhnlichen Dyakisdodekaeder des Schwefelkieses *s* und *t* sind an den Kristallen der »Vier Evangelisten-Grube« sehr häufig, hingegen ist *s* an den Kristallen der »Charfreitag-Grube« seltener, und zudem nur mit kleinen Flächen entwickelt. Zuweilen sind die Flächen vollkommen glatt, meistens aber gestreift nach den Kanten [111:321] oder [100:321]. Die größeren Flächen der Kristalle von der »Vier Evangelisten-Grube« sind häufig nach diesen beiden Richtungen gestreift, und zwar an den Peripherien dichter, in der Mitte sind sie oftmals vollkommen glatt (Taf. V, Fig. 5 und 6). Die Flächen mit Kombinationsstreifung nach den Kanten [100 : 321] geben am Goniometer eine Reihe sich horizontal bewegender Reflexe, von welchen die stärkeren und ziemlich gut einstellbaren den Formen {18·10·5}, {742}, {10·6·3} und {10·6·5} entsprechen. Von diesen ist *R*{742} eine bekannte, jedoch seltene Form des Schwefelkieses, {10·6·3} wurde bisher nur an Kristallen von Langeac[1]) nachgewiesen. Eine kleine Fläche von *R* beobachtete ich an einem Kristall; infolge der schwachen Reflexe sind die Differenzen zwischen den beobachteten und theoretischen Werten ziemlich groß (Taf. V, Fig. 4). Das Oscillieren der Flächen der Dyakisdodekaeder *s* und *t* ist eine gewöhnliche Erscheinung an den Kristallen dieser beiden Gruben.

Die großen Flächen der Form *t* {421} findet man nicht selten vollkommen glatt, wohingegen schon die kleinen oft parallel der Kanten [100 : 421] feingestreift erscheinen, auch oscillierend mit *s* (Taf. II, Fig. 3 und Taf. V, Fig. 5).

Meine Beobachtungen an den übrigen, selteneren Dyakisdodekaedern fasse ich wie folgt zusammen:

{16·8·1}, {18·9·2}, *w*{841} und {10·5·2} erscheinen als schmale Abstumpfungen der Kanten [421 : 210] oder bilden die Seitenflächen der auf den Flächen von *e*{210} sich hinziehenden Furchen. Zweimal beobachtete ich {18·9·2} und *w*{841} an ein und demselben Kristall.

𝔥{13·7·1}. Diese Form wurde an sieben größeren (2/3/4 cm in der Richtung der Achsen) pentagondodekaedrischen Kombinationen mit breiten glatten, oder sehr fein gerieften Flächen beobachtet. Ihre Flächen sind tautozonal mit denen der bekannten, seltenen Formen {13·7·0} und *Q*{13·7·3}. Die scharfen Reflexbilder gestatteten genaue Winkelmessungen.

Das Dyakisdodekaeder 𝔧{741} beobachtete ich an drei Kristallen; an einer flächenreichen Kombination konnten die kleinen, scharf reflektieren-

1) Bull. Soc. franç. Minéral. **39**, 222, (1916), Fig. 5.

den Flächen außer in der Hauptzone [1$\bar{2}$1] auch in [10·6·1 : 522 = 2$\bar{3}\bar{2}$] als Abstumpfung der Kanten [421 : 10·6·1] beobachtet werden.

Y{10·6·1} beobachtete von diesem Fundort schon Rose[1]) an thermoelektrisch negativen Kristallen. Ich fand diese Form nur an drei pentagondodekaedrischen Kombinationen, an einem mit untergeordneten Flächen des Oktaeders, an den zwei übrigen ohne dieser Form. Die kleinen Flächen waren glatt, die großen hingegen gestreift nach den Kanten [10·6·1 : 210], ähnlich wie an den Kristallen von Caravaca[2]) (Murcia, Spanien), wo diese Form vorherrschend auftritt (Taf. III und IV, Fig. 6 und 1).

Das Dyakisdodekaeder {10·7·4} und das neue *{13·11·9} wurde an einem kleinen (2·5/4 mm) oktaedrischen Kriställchen mit einigen gut spiegelnden Flächen beobachtet. Das erstere wurde auch von Whitlock[3]) beobachtet; es liegt nahe der Form mit dem einfacheren Symbol {753}, jedoch stimmen die zwei gemessenen Winkelwerte besser mit den theoretischen Werten für {10·7·4} überein.

	Gemessen	Berechnet
(10·7·4):(111) =	19°4′ und 19°15′	19°17′
(753):(111) =		18 15

*{13·11·9} liegt ebenfalls nahe der Form mit dem einfacheren Symbol {765}, sie ist vorderhand noch nicht sicher[4]). Der gemessene Winkel für die kompliziertere Form stimmt sehr gut mit der Berechnung überein, bei Annahme des einfacheren Symbols ist die Differenz = 42′.

	Gemessen	Beobachtet
(111):*(13·11·9) =	8°27′	8°27′
:(765) =		7 45

Die kleinen Flächen von *M*{432} haben immer schwachen Glanz; ich konnte die Form nur an vier Kristallen sicherstellen, und an einem auch die Zugehörigkeit seiner Flächen zur Zone [211 : 221 = $\bar{1}$02] beobachten. An einigen Kristallen waren die Kanten [111 : 321] von breiten, stark gerieften Flächen abgestumpft, deren Reflexe sehr verbreitet waren, mit Intensitätsmaximi, welche nahe den Winkelwerten von *M*{432} und *G*{543} lagen.

	Gemessen	*n*	Berechnet
(16·7·4) : (111)	= 29°28′	1	29°32′ 32″
: (210)	= 13 17 — 13°23′	3	13 13 29
(16·8·1) : (111)	= 36 17	1	36 19 50
: (210)	= 3 11	1	3 12 1

1) Poggendorffs Ann. d. Phys. etc. **142**, 17, (1871).

2) Boletin de la Real. Societ. espan. de Hist. natur. Febrero 1911, 100.

3) Americ. Mineral. **4**, 31—32, (1919).

4) Zeitschrift f. Kristall. **39**, 140, (1904).

	Gemessen	n	Berechnet
(18·9·2) : (111)	= 34° 9′	1	34° 7′ 0″
: (210)	= 5 33 — 5 43	2	5 40 30
(841) : (111)	= 33 35 — 33 42	2	33 29 36
: (100)	= 27 10	1	27 15 58
(10·5·2) : (210)	= 10 8 — 10 27	3	10 8 30
(421) : (210)	= 12 33 — 12 39	86	12 36 16
: (100)	= 29 10 — 29 14	26	29 12 21
(13·7·1) : (111)	= 34 56 — 35 0	16	34 59 9
: (7·1·13)	= 59 32	1	59 32 45
: (212)	= 37 58	1	37 58 3
: (211)	= 20 17	1	20 17 22
(741) : (111)	= 31 17 — 31 25	3	31 28 55
: (221)	= 19 20	1	19 19 2
: (10·6·1)	= 2 21 — 2 31	2	2 29 6
(742) : (111)	= 25 12	1	25 22 10
: (100)	= 32 40	2	32 34 35
(10·6·1) : (111)	= 32 58 — 33·13	2	33 0 46
: (10·6·$\bar{1}$)	= 9 50	1	9 48 8
: (211)	= 19 31 — 19 35	3	19 39 19
: (001)	= 85 6	1	85 5 54
: (421)	= 8 46 — 8 50	2	8 50 36
(532) : (111)	= 20 37	1	20 30 50
: (321)	= 4 24	1	4 18 24
(321) : (111)	= 22 9 — 22 14	46	22 12 27
: (021)	= 53 14 — 53 22	45	53 18 3
(10·7·4) : (111)	= 19 4 — 19 15	2	19 17 11
(432) : (111)	= 15 9 — 15 16	7	15 13 28
(543) : (111)	= 11 27 — 11 35	3	11 32 13
(654) : (111)	= 9 26	1	9 16 28
*(13·11·9) : (111)	= 8 27	1	8 26 39
(876) : (111)	= 6 35 — 6 39	2	6 39 11

Von den vier negativen Dyakisdodekaedern konnte ich die Lage und das Symbol zweier aus dem Zonenverband und der zwei anderen aus einer Zone und einer Messung feststellen.

Die schmalen, glänzenden Flächen von {834} stumpfen die trigonalen Kanten des Pentagondodekaeders *e* ab, sind also tautozonal mit den Flächen von {16·7·4} und {522} (Taf. III, Fig. 2).

Das Symbol von {634} ergibt sich aus den beiden Zonen [210:001 = 1$\bar{2}$0] und [111:2$\bar{1}$0 = 12$\bar{3}$], in dieser letzteren liegt auch die Fläche ($\bar{1}$21); außerdem gehört diese Form noch zur Zone [010:302 = 20$\bar{3}$] (Taf. III, Fig. 4).

Die Indizes der negativen Form {635}, welche an drei flächenreichen Kristallen beobachtet wurde, leitete ich aus den Zonen [210:001 = 1$\bar{2}$0] und [111 : 142 = $\bar{2}\bar{1}$3] ab, zur letzteren gehört auch die Ikositetraederfläche (2$\bar{1}$1) (Taf. IV, Fig. 3). Diese zwei tautozonalen Dyakisdodekaeder haben feingeriefte, kleine Flächen, welche zwischen p und n erscheinen, oft mit diesen oscillierend. {834} und {634} sind in bezug auf die Zone [0$\bar{4}$3] ebenfalls tautozonal.

Die winzigen Flächen von {5·20·2}[1]) aus der Zone [4$\bar{1}$0] stumpfen die Kanten [t : h'] ab.

	Gemessen	n	Berechnet
(563) : (021) =	36° 25′ — 36° 47′	7	36° 41′ 57″
: (111) =	14 55 — 14 58	2	14 57 55
: (121) =	46 55	1	46 54 45
(463) : (021) =	30 16 — 30 37	2	30 48 25
: (111) =	16 5	1	16 3 25
(483) : (021) =	40 31 — 40 41	4	40 40 13
: (111) =	23 37	1	23 22 0
: (010) =	31 56 — 31 58	2	32 0 16
(5·20·2) : (142) =	20 10	1	20 20 8
: (111) =	50 15	1	50 7 28

Außer den auf S. 509—511 zusammengestellten Formen beobachtete ich noch eine Anzahl anderer, deren sehr untergeordnete oder linienförmige Flächen verschwommene, unsichere, oder einheitliche, scharfe Reflexe gaben; in beiden Fällen differierten die gemessenen Neigungen von den berechneten beträchtlich. Von diesen unsicheren Formen ist ein Teil bereits von anderen Fundorten sichergestellt, diese sind: I{21·1·0}, α{920}, {510}, η{940}, i{950}, $\varDelta${12·7·0}, τ{885}, m{311}, β{322}, a{11·9·7}, {765}, g{951}. Die folgenden acht Formen wären für den Schwefelkies überhaupt neu, wegen den oben angeführten Gründen muß man diese bloß als fragliche, oder als Vicinaleformen anderer betrachten.

*{13·14·0} fand ich an sechs Kristallen als sehr schmale Streifen, oder als Riefung auf den Flächen von d{110}.

	Gemessen	Berechnet
(13·14·0) : (010) =	42° 37′ — 42° 57′	42° 53¾′

Für die fraglichen neuen Dyakisdodekaeder konnte ich wenigstens die Zugehörigkeit zu einer Zone erkennen. *{22·11·2}, *{32·16·5} und *{843} liegen in der Zone [1$\bar{2}$0]. Die erste Form ist vicinal zu T{10·5·1}, die zweite zu {631}. Die Form *{843} fand ich nur mit einer Fläche, welche trotz ihrer vollkommenen Glattheit und des tadellosen Glanzes weit differierende Winkelneigung (36′) zeigte.

1) Földtani Közlöny **40**, (1910), Taf. V, Fig. 6.

	Gemessen	Berechnet
(210) : (22·11·2) =	4°32′ — 4°40′	4°38$\frac{3}{4}$′
: (10·5·1) =		5 6$\frac{1}{2}$
: (32·16·5) =	8 3	7 57$\frac{1}{4}$
: (631) =		8 24$\frac{3}{4}$
: (843) =	19 8	18 32$\frac{1}{2}$

*{27·25·23} aus der Zone [1$\bar{2}$1] beobachtete ich mit einer breiten, gestreiften Fläche, neben einer sehr schmalen, linienförmigen Fläche von α{11·9·7}; der Reflex war lichtschwach, aber scharf begrenzt. Der gemessene Winkelwert liegt nahe zu {12·11·10}, entfernter zum einfacherem {987}.

	Gemessen	Beobachtet
(111) : (27·25·23) =	3°46′	3°44′
: (12·11·10) =		4 15
: (987) =		5 50

An einer pentagondodekaedrischen Kombination beobachtete ich zwei kleine Flächen von *{15·8·3} in der Zone [10·6·1 : 522 = 2$\bar{3}\bar{2}$] als Abstumpfung der Kanten [421 : 741], der lichtschwachen Reflexe wegen war bei der Messung eine genaue Einstellung kaum möglich, deshalb differierten Beobachtung und Berechnung um etwa 30′. Bei Einstellung der Zone [210 : 001] liegen die kleinen Flächen dieses Dyakisdodekaeders beinahe in derselben; ihre Position ist auch nahe zu den bekannten *Z*{531} und *t*{421} (Taf. IV, Fig. 6).

	Gemessen	Berechnet
(15·8·3) : (111) =	29°41′	29°35$\frac{1}{2}$′
: (211) =	13 38	14 9$\frac{1}{2}$
: (522) =	11 41	12 0
: (10·6·1) =	6·13 — 6°26′	5 51$\frac{1}{2}$

An demselben Kristall waren einige Kanten [211 : 121] von schmalen, streifenförmigen Flächen unsymmetrisch abgestumpft; die hohen und ungewöhnlichen Indices dieser Form *{23·19·14} wurden durch zwei Zonen [211 : 121 = $\bar{1}\bar{1}$3] und [111 : 10·6·1 = $\bar{5}$9$\bar{4}$] bestimmt. Obwohl die Reflexe ziemlich gut waren, erhielt ich dennoch große Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung.

	Gemessen	Berechnet
(23·19·14) : (111) =	11°28′	11° 9$\frac{1}{2}$′
: (211) =	11 24	11 51$\frac{1}{4}$
: (121) =	22 5 — 22°15′	21 42

Die negative Form *{6·10·5} wurde an vier Kristallen mit kleinen gerieften Flächen beobachtet, sie gehört zur Zone [0$\bar{1}$2]. Die Flächen

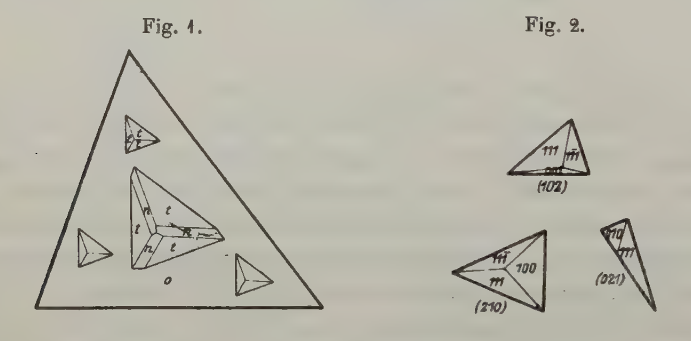
oscillieren ebenfalls mit p und n, ähnlich wie die der tautozonalen Formen {463} und {563}.

	Gemessen	Berechnet
(6·10·5) : (021) =	28°13′—28°35′	28°13¼′

Parallele Fortwachsungen und natürliche Ätzfiguren.

Parallele Fortwachsungen an den Oktaeder- oder Pentagondodekaederflächen und um die trigonalen Ecken dieser letzteren sind häufig. Aus dem größeren, einheitlichen Kristall erheben sich einzelne Ecken und Flächenkomplexe kleinerer Individuen in mehr oder weniger paralleler Stellung. An den Stufen der Markus-Grube kann man oft einige Zentimeter große Kristallstöcke beobachten, bei denen die einzelnen Hexaeder wie Bausteine neben- und übereinander gereiht sind (Taf. V, Fig. 7).

Fig. 1. Fig. 2.



Obwohl die Flächen der großen Kristalle oft korrodiert erscheinen, findet man scharf umgrenzte natürliche Ätzfiguren verhältnismäßig selten.

Manche größere Grübchen sind von auffallend geraden Linien und glatten Flächen begrenzt; sie scheinen nicht sekundäre, durch Ätzung entstandene Bildungen zu sein, sondern haben sich vermutlich schon beim Wachsen der Kristalle gebildet. Diese Vermutung erscheint auch deshalb wahrscheinlich, weil diese größeren Grübchen sich in der Nähe von Flächenwiederholungen, auf glatten, unangegriffenen Flächen vorfinden.

Die Symmetrie und kristallographische Orientierung der natürlichen Ätzfiguren entsprechen genau der pentagondodekaedrischen Symmetrie, so wie dies für die künstlichen Ätzfiguren schon Becke[1]) und neuerdings Tokody[2]) gezeigt haben.

Die dreieckigen Grübchen an den Oktaederflächen begrenzen die kleinen Flächen von t und n; die Seiten der ersteren haben eine Länge von 0,5—0,75 mm und verlaufen parallel den Kanten $[o:t]$ (Fig. 1).

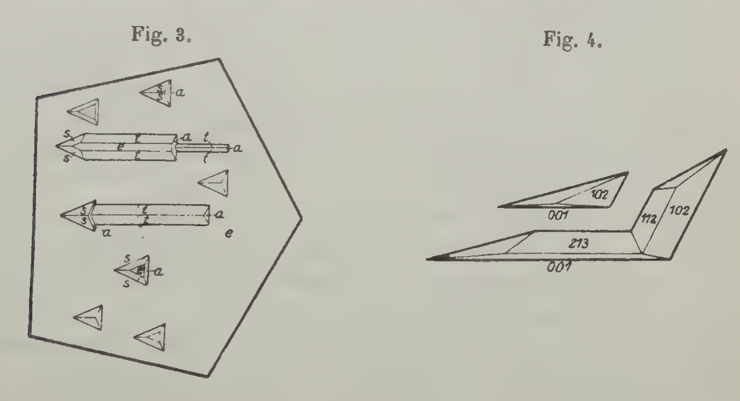
1) Tschermaks Mineral. und petrog. Mitteil. 8, 239, (1887).

2) Földtani Közlöny 51 und 52, 108, (1923).

Die Ätzgrübchen auf den Flächen von $e\{210\}$ werden von o und a oder von s und a begrenzt; in beiden Fällen liegt die Basislinie der Dreiecke parallel der kristallographischen Achse und die gegenüberliegende Spitze ist der Kante $[a:e]$ zugewendet (Fig. 2).

An einem Kristall beobachtete ich pfeilförmige Ätzfiguren; die Pfeilspitzen bilden Dreiecke, begrenzt von s und a, an diese schließen sich, eine Furche bildend, zwei schmale Flächen t an als Schaft der Spitze (Fig. 3). Von den Ätzflächen besitzen guten Glanz a, hingegen sind mehr oder weniger matt oder fein gerieft s und t. Die Seiten der

Fig. 3. Fig. 4.



kleinen Dreiecke haben eine Länge von 0,1—0,4 mm, die pfeilförmigen Figuren sind 1,5—2 mm lang und 0,2—0,3 mm breit (Fig. 3).

Die dreieckigen und knieförmigen Ätzfiguren an manchen t-Flächen werden begrenzt von a, e, n und s (Fig. 4).

An den pentagondodekaedrischen Kristallen finden sich zuweilen Flächen von $D'\{450\}$, deren zu $d\{110\}$ näher liegende Hälfte korrodiert, die andere hingegen glatt ist. Die Ätzgrübchen haben beiläufig quadratische aber nicht scharfe Umrisse; die Ätzflächen sind uneben und von schwachem Schimmer.

Kombinationen.

Die Kombinationen sind sehr abwechslungsreich, sowohl in bezug auf die Zahl der einzelnen Formen, wie auch deren relativer Entwicklung. Außer der nicht selten idealgeometrischen Ausbildung und der mannigfaltigen Flächenbeschaffenheit, welche sich in der symmetrischen Verteilung der glatten und verschiedenartig gerieften Flächen bemerkbar macht[1]), ist bei den formenreichen Kombinationen der Zonenverband von besonderem kristallographischen Interesse. Es ist auch bemerkenswert, daß bestimmte Formen nur an einem Kombinationstypus auftreten.

1) Diesbezüglich vgl. die betreffenden Figuren auf den Tafeln.

Man trifft beispielsweise $\mathfrak{h}\{13.7.1\}$ und $Y\{10.6.1\}$ nur an den pentagondodekaedrischen, $g'\{230\}$ beinahe ausschließlich an oktaedrischen Kristallen. Die bei formenreichen Kristallen häufige Erscheinung, daß gemeinschaftliche Formen an einem Kombinationstypus mit größeren (selbst vorwaltenden) Flächen auftreten, als an dem anderen Typus, konnte ich auch an diesem Vorkommen beobachten, wie z. B. die negative Form $D'\{450\}$.

Die einfacheren Kombinationen werden von 2—7, die komplizierteren auch von mehr als 20 Einzelformen gebildet. Die formenreichsten Kombinationen finden wir bei dem oktaedrischen und pentagondodekaedrischen Typus, die einfachsten beim dyadisdodekaedrischen und hexaedrischen.

Auffallend ist es, daß ich in meinem reichen Untersuchungsmaterial und unter den zahlreichen, gemessenen Kristallen keine fand von der Ausbildung und der Kombination, welche Wackernagel[1]) für diesen Fundort besonders hervorhebt: »Die Kristalle des Schwefelkieses von Dognácska im Banat unterscheiden sich von den sonst bekannten Kristallisationsformen dieses Minerals einerseits durch das Vorherrschen der Granatoederflächen, anderseits durch das Auftreten zweier neuer, beim Schwefelkies noch nicht beobachteten Flächen. Das Granatoeder (G) kommt beim Banater Schwefelkies zuweilen ganz rein, ohne irgendwelche Abänderungsfläche vor.« Bekanntlich gehört die Form $d\{110\}$ beim Schwefelkies nicht zu den häufigen, noch seltener findet man dieselbe vorherrschend.

Die Arbeit Wackernagels ist rein kristallographisch-geometrischen Inhalts; sicher lagen ihm bloß lose Kristalle vor, da er über das Vorkommen und die Begleitmineralien keine Erwähnung macht. Ich halte es nicht für bewiesen, daß die von ihm beschriebenen Kristalle von Dognácska stammen.

Im folgenden sind die Formen der Kombinationen in Reihenfolge der Größe ihrer Flächen aufgezählt; sowohl die dominierende (erste) Form und die folgenden zwei bis drei mit großen Flächen entwickelten, als auch (bei den »Mittelkristallen«) die im Gleichgewichte ausgebildeten sind mit fetten Buchstaben bezeichnet. Die mit unbedeutend kleinen oder unvollzähligen Flächen auftretenden Formen ließ ich in den Kristallfiguren meistens weg, unter Beibehaltung der typischen Ausbildung. Die Kristallfiguren sind größtenteils idealisiert ausgeführt, die Kombinationen laufend nummeriert. Dem Herrn Adjunkten Dr. László Tokody schulde ich meinen besten Dank für die mühevolle Ausführung mehrerer Kristallfiguren.

1) Programm der Real- und Gewerbeschule zu Elberfeld vom Herbst 1851 S. 10, III Taf., Fig. 1, 2, 4, 5.

I. Die oktaedrischen Kristalle kommen in allen drei Gruben vor, am häufigsten in der »Charfreitag«-Grube, wo sie sich in den sehr zerklüfteten, lockeren, beinahe quarzlosen Gangausfüllung finden. Die größten Kristalle findet man unter den oktaedrischen; in der Sammlung des Museums befindet sich ein oktaedrischer Kristall von der Dimension 4/8/10 cm. Es ist ein etwas unsymmetrisch, nur an einem Achsenende ausgebildeter Kristall, begrenzt von vier Oktaederflächen, von welcher die zwei größeren sich in einer 9 cm langen Kante schneiden. Sehr untergeordnet sind *e*{210} und *a*{100}, deren winzige Flächen in vielfacher Wiederholung längs den Oktaederkanten erscheinen. Derartig modifizierte Kanten sind an den großen oktaedrischen Kristallen nicht selten (Taf. I, Fig. 1).

Nach dem dominierenden *o*{111} folgt nach der Größe der Flächen meistens das Pentagondodekaeder, seltener eine andere Form.

1. ***o***, *a*
2. ***o***, *e* (Taf. I, Fig. 2)
3. ***o***, *e*, *a* oder ***o***, *a*, *e* (Taf. I, Fig. 1)
4. ***o***, *e*, *t*
5. ***o***, *e*, *t*, *a* oder ***o***, *e*, *a*, *t* (Taf. I, Fig. 3)
6. ***o***, ***t***, *e*, *a* (Taf. II, Fig. 3)
7. ***o***, *e*, *n*, *a* (Taf. I, Fig. 4)
8. ***o***, *a*, *s*, *e*
9. ***o***, *e*, *a*, *s*, *n*
10. ***o***, ***s***, *e*, *a*, *t* (Taf. V, Fig. 5)
11. ***o***, ***e***, *t*, *n*, *s*, *a*
12. ***o***, ***e***, *t*, *a*, *n*, *d*
13. ***o***, *e*, *n*, *a*, 𝔥, *p*[1])
14. ***o***, *s*, *a*, *t*, *e*, *f*
15. ***o***, *s*, *e*, *a*, *t*, *g* (?)
16. ***o***, ***n***, *e*, *a*, *s*, *d*, *t* (Taf. I, Fig. 6)
17. ***o***, *s*, *a*, *e*, *n*, *d*, *p* (Taf. II, Fig. 2)
18. ***o***, ***t***, ***e***, *a*, *d*, *n*, *p*, *g'*
19. ***o***, ***e***, *a*, *t*, *p*, *n*, *s*, $\varkappa$, σ
20. ***o***, ***a***, ***t***, ***e***, *n*, *d*, *p*, *s*, *w*
21. ***o***, ***e***, ***t***, *a*, *n*, *d*, *g*,' *p*, {12.7.7.}, *h*, *J*
22. ***o***, ***e***, ***t***, ***d***, *a*, *n*, *g'*, *p*, *h*, {533}, σ'
23. ***o***, ***e***, ***t***, ***d***, *g'*, *a*, *n*, *p*, *s*, *w*, {18.9.2}, {533} (Taf. II, Fig. 6)
24. ***o***, ***a***, ***d***, *e*, *n*, *g*,' *t*, *p*, *h*, $\varkappa$, *D'*, Δ' (Taf. I, Fig. 5)
25. ***o***, ***e***, ***t***, ***a***, *n*, *p*, *d*, *g*,' *c*, *h*, *s*, ϑ'
26. ***o***, ***e***, ***t***, *n*, *s*, *a*, ω, *p*, $\varkappa$, {11.6.6}, {955}, {744}, {766} (Taf. II, Fig. 1)
27. ***o***, ***a***, ***e***, *t*, *d*, *n*, *g'*, *p*, σ', ν', *s*, {533}, *J*
28. ***o***, ***e***, ***a***, *t*, *n*, *s*, σ,' Γ,' *p*, ω, μ, {722}, ψ, {11.6.6}, {766}
29. ***o***, ***e***, ***a***, *t*, *n*, σ,' Γ,' ω, *p*, *s*, *M*, μ, {722}, {766}, {563} (Taf. IV, Fig. 3)
30. ***o***, ***d***, ***t***, ***e***, *n*, *g*,' *a*, *p*, *s*, 𝔧, Π, *J*, *C*, σ,' ξ,' Δ'
31. ***o***, ***a***, *t*, *e*, *n*, *d*, *g*,' *p*, {744}, *D*,' ϑ,' *h*, *c*, *C*, {10.7.7}, {544}
32. ***o***, ***a***, ***e***, ***d***, *t*, *n*, *g*,' *p*, {10.7.7.}, *s*, 𝔧, *w*, {18.9.2}, ϑ,' ν,' π,' $\varkappa$ (Taf. II, Fig. 5)
33. ***o***, ***d***, *D*,' *p*, *n*, *e*, *t*, ε, ϑ, 𝔇, *a*, ϑ,' Γ,' *g*,' *s*, {855}, {443}, {563}, ν, Δ,' ξ,' σ'
34. ***o***, ***e***, ***d***, *n*, *p*, *a*, ε, ϑ, ν, σ, ξ,' *D*,' *t*, ϑ,' {876}, {13.11.9}, 𝔅, *G*, *M*, {10.7.4}, *s*, {12.7.7}, {544}, {563}.

1) Die Form 𝔥{13.7.1} bloß als einzelne, schmale Streifen auf den Flächen von *e*{210}.

Sehr gewöhnlich sind die einfachen Kombinationen Nr. 5, 6, 7, 8; die Formen *a* und *t* sind an ihnen sehr untergeordnet. Die Kombinationen Nr. 7 und 9 zeigen in ihrer Ausbildung eine auffallende Ähnlichkeit mit denjenigen von Traversella[1]) und Kings Bridge[2]). Unter den einfachsten oktaedrischen Kristallen findet man solche mit gezähnten [111 : $1\bar{1}1$] Kanten, verursacht durch die vielfache, abwechselnde Wiederholung der kleinen *a*- und *e*-Flächen (Taf. 1, Fig. 1).

An manchen Kristallen sind die Oktaederflächen besonders an den Peripherien durch Grübchen und kleine Flächen gestört; bei genauerer Beobachtung, besonders bei der goniometrischen Messung erkennt man bestimmt, daß dies durch mehrfache Wiederholung der kleinen Flächen von *t*, *n*, *p*, *s* hervorgebracht wird.

In bezug auf den Habitus ist die Ausbildung jener Kristalle sehr ähnlich, an welchen $g'\{230\}$ noch mit sieben gemeinschaftlichen Formen auftritt (Nr. 18, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 30, 31).

Einen anderen Habitus haben die Kombinationen Nr. 26, 28, 29 bedingt durch die großen Flächen von *e* und *t*, mit neun gemeinschaftlichen Formen *o*, *e*, *t*, *a*, *p*, ω, *n*, {766}, *s*.

II. An den pentagondodekaedrischen Kombinationen konnte ich 44 Formen feststellen, gegenüber den 55 des vorherigen Kombinationstypus; das Hexaeder fehlt hier oft, hingegen bei den oktaedrischen seltener. In der »Charfreitag«-Grube kommen die pentagondodekaedrischen Kristalle hauptsächlich dort vor, wo die Gangausfüllung vorwiegend aus Quarz besteht. Ich beobachtete folgende Kombinationen:

35. **e**, *o*
36. **e**, *o*, *a*
37. **e**, Δ', *a*
38. **e**, *o*, *s*
39. **e**, *o*, *s*, *a*
40. **e**, *o*, *t*, *s*, *a*
41. **e**, **n**, *Y*, π', *a* (Taf. III, Fig. 6)
42. **e**, *s*, *o*, *n*, $\mathfrak{h}$, *p*
43. **e**, *p*, *o*, *s*, *n*, $\mathfrak{h}$
44. **e**, $\mathfrak{h}$, *n*, *o*, *p*, *s*
45. **e**, *n*, *d*, *o*, *t*, {*hko*}
46. **e**, **a**, *Y*, *n*, ω, *w* (Taf. IV, Fig. 1)
47. **e**, **o**, **n**, *t*, *a*, *s*
48. **e**, **a**, *o*, *M*, {16.7.4}, *k* (Taf. III, Fig. 1)
49. **e**, **n**, *o*, *a*, *f*, *p*
50. **e**, **s**, *o*, *p*, *n*, *O*, {876}
51. **e**, **o**, **t**, *s*, *a*, *p*, *n*
52. **e**, *a*, *n*, *p*, *s*, *o*, $\mathfrak{h}$, *t* (Taf. V, Fig. 2)
53. **e**, *o*, *a*, *n*, *p*, *s*, *t*, $\mathfrak{E}$
54. **e**, *o*, π', σ', *n*, *p*, ξ', ϑ, ν (Taf. IV, Fig. 2)
55. **e**, *o*, *s*, {*hhl*}, $\mathfrak{h}$, *t*, *n*, *p*, ω
56. **e**, *o*, *n*, *a*, D', *p*, ϑ, {483}, ε (Taf. III, Fig. 2)

1) Memoria della R. Acad. delle Sci. di Torino. **26** (Ser. II.), 1869, Tav. II, Fig. 33.
2) Americ. Journ. of Science. **45**, 488, 1893.

57. ***e, o***, *a, n, d, t, s*, Σ, *p*, ω, {10.5.2} (Taf. III, Fig. 3)
58. ***e***, *D, o, D,' n, p*, ν, {463}, ξ,' γ, *f* (Taf. III, Fig. 4)
59. ***e, s, p***, $\mathfrak{h}$, *o, a, n, d*, {722}, *f, t*, ν (Taf. V, Fig. 1)
60. ***e***, *D*,' ϑ, ν, σ,' ξ,' Δ,' *o, n, p, t*, {463}
61. ***e***, *D*,' *o, n, p, t, d*, ϑ, ν, ξ,' Δ,' *s*
62. ***e***, *o, D,' n*, ϑ, ν, Δ,' ξ,' π,' *d, p, s, M* (Taf. III, Fig. 5)
63. ***e, o***, *s, t, n, p, a*, {5.20.2}, *h*,' *b*, $\mathfrak{E}$, {551}, {443}, *r*, {774}
64. ***e***, ν, *D,' n*, ν,' ξ,' π,' σ,' *p*, ω, *Y, t, o*, j, {10.5.2}, {443}, *r, A, f* (Taf. IV, Fig. 6)[1].

Oft sind die Kanten [210 : 102] von mattglänzenden etwas gerundeten Flächen abgestumpft, wie an der Kombination Nr. 48, bei welcher noch die tautozonalen gut reflektierenden Flächen von {16.7.4} erscheinen.

Die Fig. 3 auf Taf. III veranschaulicht die Kombination (Nr. 57) eines sehr symmetrisch, beinahe rundum ausgebildeten Kriställchens von 2—3 mm Größe. Die Zonen sind schon mit einfacher Lupe gut erkennbar, es sind: [001], [1$\bar{2}$0], [1$\bar{2}$1], [0$\bar{1}$1], [$\bar{2}$32], [3$\bar{2}\bar{1}$], [11$\bar{1}$]. Das Dyakisdodekaeder Σ war bloß mit einer scharf ausgebildeten, glänzenden Fläche (325) vorhanden, als Abstumpfung der von *s, n, t, o* gebildeten Ecke, sie liegt in den Zonen zwei-zwei benachbarter Flächen, aus deren Komplikation ihr Symbol direkt abgeleitet werden kann.

Bei den Kombinationen mit dem Dyakisdodekaeder $\mathfrak{h}${13.7.1} sind neben der dominierenden Form noch gemeinschaftlich *o, s, n, p* ausgebildet; die Ähnlichkeit äußert sich ferner in dem untergeordneten Auftreten des Oktaeders. An einem dieser Kristalle (Nr. 59) wurde das Ikositetraeder {722} aus dem Zonenverband festgestellt[2].

Die Kombination Nr. 46 hat in der Richtung der Achsen die Längen 32, 26, 20 mm; die dominierende Form *e* und die breiten, kräftig gestreiften Flächen der Dyakisdodekaeders *Y* wiederholen sich mehrfach. An den drei größeren Oktaederflächen bilden *e* und *n* ebenfalls treppenförmige Wiederholungen. Die glatten und gut spiegelnden Ikositetraederflächen sind mehrfach geknickt; neben den scharfen Reflexbildern von *e* und ω erscheinen in der Reihe auch schwächere, gut unterscheidbare, diese entsprechen den Vicinalenformen {13.5.5}, {61.25.25} und {17.8.8}.

Einen von diesem verschiedenen Habitus haben die Kombinationen Nr. 58, 60, 61, 62 und 64, welche man sowohl unter den kleineren (8—15 mm), als auch unter den größeren (2—3 cm) Kristallen vorfindet. An jedem dieser fünf Kristalle sind sieben Formen gemeinschaftlich, diese

1) Nur ein Oktant des Kristalls.
2) Földt. Kiözlöny **40**, 594 (1910).

sind o, e, ν, ξ', D', p, n. Die Flächen des negativen D' sind verhältnismäßig groß.

III. Die »Mittelkristalle« kommen in allen drei Gruben vor. Meistens sind zwei Formen im Gleichgewicht entwickelt und zwar a, o; e, o; seltener o, s, oder drei Formen. Die Kombinationen sind einfach; flächenreichere findet man nicht oft, und diese bilden Übergangstypen von den oktaedrischen zu den pentagondodekaedrischen. Das assymmetrisch ausgebildete Kriställchen (Taf. V, Fig. 4) ist auch zu den »Mittel kristallen« zu rechnen.

65. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}$
66. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{a}$
67. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{a}, \boldsymbol{e}$ (Taf. V, Fig. 3)
68. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, \boldsymbol{t}$
69. $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, n$
70. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, t, n$
71. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, a, t$
72. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, t, a$
73. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, s, a$
74. $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{o}, t, s, a$
75. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, a, t, n$
76. $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{o}, \boldsymbol{s}, e, t$
77. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{s}, e, a, t$
78. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{s}, e, t, a$
79. $\boldsymbol{s}, \boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, a, t$
80. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{a}, \boldsymbol{e}, t, n, s, p, \omega$
81. $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, s, n, d, t, \delta, \{955\}$ (Taf. IV, Fig. 4)
82. $\boldsymbol{o}, \boldsymbol{e}, t, a, n, d, g', p, h, \nu', \vartheta', \{16.8.1\}$ (Taf. IV, Fig. 5)
83. $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{a}, \boldsymbol{t}, o, \delta, n, p, d, J, h, \mathfrak{D}, O, g', \vartheta', s, R, \{10.5.2\}$ (Taf. V, Fig. 4).

IV. Die dyakisdodekaedrischen Kristalle stammen beinahe ausschließlich aus der »Vier Evangelisten«-Grube; sie sind von sehr einfacher Kombination und nicht abwechslungsreich.

84. $\boldsymbol{s}, e, o$
85. $\boldsymbol{s}, e, o, a$ oder $\boldsymbol{s}, o, e, a$
86. $\boldsymbol{s}, \boldsymbol{e}, a, t$
87. $\boldsymbol{s}, \boldsymbol{e}, o, t$
88. $\boldsymbol{s}, \boldsymbol{e}, a, t, o$
89. $\boldsymbol{s}, o, e, a, t$
90. $\boldsymbol{s}, \boldsymbol{e}, o, t, a$
91. $\boldsymbol{s}, e, o, a, t, g$?

An manchen Kristallen sind die Kanten $[321 : 32\bar{1}]$ von schmalen, etwas gerundeten Flächen abgestumpft; durch goniometrische Messung konnte es nicht sichergestellt werden, ob diese das Symbol $g\{320\}$ haben.

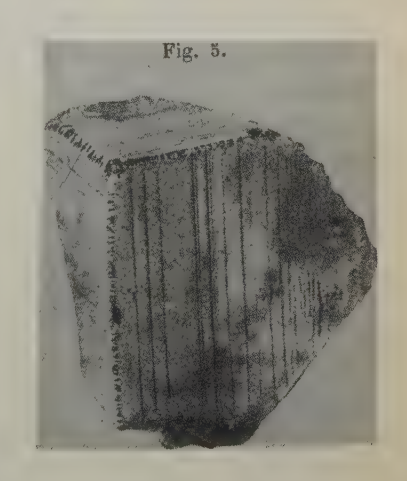
V. Die hexaedrischen Kristalle findet man nur in den Gruben »Markus« und »Vier Evangelisten«, sie werden von wenigen Formen begrenzt. Das einfache Hexaeder, ohne jede andere Form, ist auch gewöhnlich. An manchen Kombinationen von der »Charfreitag«-Grube sind einzelne Hexaederflächen von größerer Ausdehnung, dennoch haben die Kombinationen nicht den ausgesprochenen hexaedrischen Habitus. Von der »Markus«-Grube sind die in einer Achsenrichtung verlängerten Kristallstöcke häufige Erscheinungen, so auch einfache Hexaeder, deren Kanten breite, abgerundete Flächen abstumpfen.

92. ***a***, *o*
93. ***a***, *o*, *n*
94. ***a***, *s*, *e*
95. ***a***, ***s***, *e*, *o*
96. ***a***, ***e***, *o*, *n*
97. ***a***, ***e***, *o*, *ϑ*
98. ***a***, ***s***, *o*, *t*, *e* (Taf. V, Fig. 6)
99. ***a***, ***s***, *t*, *o*, *e*
100. ***a***, *o*, *e*, *n*, *t*

Vaskö.

Auf den Gruben von Vaskö ist der Schwefelkies weniger häufig; die Kristalle sind von viel einfacherer Kombination, folglich auch nicht derartig abwechslungsreich wie diejenigen von Dognácska. In der Grube »Theresia« finden sich einfache Hexaeder oder auch in Kombination mit *o* in Gesellschaft von Magnetit und Kalkspat. Oft finden sich größere Kristalle aus kleinen Individuen in hypoparalleler Stellung aufgebaut, infolgedessen die Flächen gekrümmt erscheinen; zuweilen findet man den »Eisenrosen« ähnliche Kristallgebilde. Die Schwefelkieskristalle findet man mit stark korrodierten, abgerundeten Kalkspatkristallen, in diese teilweise eingebettet, auch in Begleitung langprismatischer Quarzkristalle (*m*, *r*, *z*). Neben der herrschenden Form sind ganz untergeordnet *o*, *e*, *n* und *t*. Die paragenetische Sukzession ist: Quarz, Schwefelkies und Kalkspat. Die pentagondodekaedrischen Kristalle kommen mit »Eisenglimmer« vor; die [210 : 102]-Kanten des Pentagondodekaeders sind abgestumpft von schmalen, matten, etwas gekrümmten Flächen, deren Symbol man jedoch nicht feststellen kann.

Fig. 5.



Majdan.

Südlich von Dognácska, in der Nähe von Oraviczabánya wurde in den neunziger Jahren des XIX. Jahrhunderts in den Gartner-Szittnerschen Gruben auf Rot- und Brauneisenstein Bergbau getrieben. Da aber der Erzstock in der Tiefe immer mehr kiesig wurde, hat man die Arbeiten eingestellt. Im »Ritter St. Georg«-Stollen fand man in den Hohlräumen auf dem Roteisenstein schöne, große Hexaeder des Schwefelkieses, von 2—7 cm Kantenlänge. Die Oktaeder- und Pentagondodekaederflächen erscheinen als vielfache Wiederholung an den Würfelkanten, und bringen die Gezahntheit dieser hervor (Fig. 5).

In den folgenden Tabellen sind einige der wichtigsten, berechneten Normalwinkel der an dem Schwefelkies von Dognácska zuerst beobachteten Formen zusammengestellt.

Deltoidikositetraeder $\{hll\}$, $h > l$.

	$(hll):(h\bar{l}\bar{l})$	$(hll):(lhl)$	$(hll):(100)$	$(hll):(111)$
{722}	30° 43′ 22″	55° 40′ 49″	22° 0′ 06″	32° 44′ 02″
{11.6.6}	51 10 30	29 29 14	37 38 46	17 05 22
{955}	51 48 23	28 36 50	38 09 18	16 34 50
{12.7.7}	53 29 04	26 16 23	39 31 16	15 12 52
{766}	66 06 41	7 22 17	50 28 43	4 15 25

Negatives Pentagondodekaeder $\{kho\}$, $h > k$.

	$(kho):(hok)$	$(kho:(010)$	$(kho):(111)$
{570}	61° 46′ 21″	35° 32′ 16″	36° 21′ 05″

Positive Dyakisdodekaeder $\{hkl\}$, $h > k > l$.

	$(hkl):(h\bar{k}\bar{l})$	$(hkl):(hk\bar{l})$	$(hkl):(lhk)$	$(hkl):(100)$	$(hkl):(111)$
{741}	31° 0′ 32″	14° 08′ 28″	53° 46′ 42″	30° 30′ 22″	31° 28′ 55″
{10.7.4}	66 02 32	36 17 14	33 14 31	38 52 36	19 17 11
{13.11.9}	69 39 10	60 26 55	16 56 46	47 33 05	8 26 39
{16.8.1}	53 02 27	6 23 57	61 44 13	26 44 35	36 19 50
{16.7.4}	44 00 27	25 48 03	38 23 46	38 45 30	29 32 02

Negative Dyakisdodekaeder $\{khl\}$, $h > k > l$.

	$(khl):(\bar{k}hl)$	$(khl):(kh\bar{l})$	$(khl):(hkl)$	$(khl):(100)$	$(khl):(111)$
{463}	61° 36′ 50″	45° 10′ 37″	27° 43′ 05″	39° 48′ 20″	16° 03′ 25″
{483}	39 49 48	37 05 01	40 10 40	32 00 19	23 22 00
{563}	73 23 55	42 01 28	25 50 31	44 10 53	14 57 47
{5.20.2}	27 56 19	11 04 56	69 32 03	15 04 12	41 10 56

Budapest, den 22. Juli 1925.

Eingegangen den 13. August 1925.

XXVII. Die Kristallstruktur von Silberphosphat und Silberarsenat (Ag_3XO_4).

Von

Ralph W. G. Wyckoff in Washington.

Mit 3 Figuren.

Bis vor ganz kurzem[1]) gab es keine Röntgenangaben über die Atomanordnung in Kristallen des Typs R_3X, wo R und X entweder Einzelatome oder Atomgruppen sind, die zusammen nach Art von Einzelatomen auftreten. Die folgenden Messungen an Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 wurden zum Teil mit der Absicht unternommen, einiges Licht auf die Strukturen derartiger Verbindungen zu werfen.

Die Kristalle wurden als Niederschlag erhalten, indem entsprechende Mengen von wässrigen Lösungen von $AgNO_3$ und von $Na(NH_4)HPO_4$ bzw. $(NH_4)_3AsO_4$ gemischt wurden. Der Phosphatniederschlag ist farblos oder hellgelb, das Arsenat dunkel rotbraun. Silberphosphat ist in verdünnter Essigsäure und in Ammoniak löslich. Durch langsames Entfernen von Ammoniak aus solcher Lösung entstand ein Kristall, dessen größter Durchmesser etwa ein halber Millimeter war.

Die wenigen an diesen Kristallen ausgebildeten Flächen entsprechen dem kubischen System. Die kubische Symmetrie wird weiter durch optische Isotropie gestützt.

Zur Röntgenuntersuchung wurden Laue- und Pulveraufnahmen in der üblichen Weise hergestellt und benutzt[2]). Von dem oben erwähnten kleinen Einzelkristall wurde eine Reihe von sechs Laueaufnahmen hergestellt mit Einfallsrichtung 1. senkrecht (100), 2. senkrecht zu (110) und 3. mit verschiedenen Zwischrichtungen in der Ebene der beiden Normalen von (100) und (110). Die Pulveraufnahmen wurden an den Niederschlägen Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 erhalten. Mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen an Gemischen dieser Salze mit MgO wurden genaue Werte für

---

1) O. Hassel, H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **27**, 89 (1924); L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2738 (1924).

2) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals (New York (1924) Kap. IV und VI.

die Netzebenenabstände erhalten. Da aber die bekannten Netzebenendaten über MgO unter sich schlecht übereinstimmen, wurde es nötig, eine weitere Serie von Pulveraufnahmen an Gemischen von $NaCl$ und MgO zu berechnen. Dieser indirekte Weg mußte eingeschlagen werden, weil $NaCl$ und Ag_3PO_4 (bzw. Ag_3AsO_4) bei der Herstellung des Kollodiumfilms für die Mischaufnahme miteinander reagierten.

Bestimmung der Grundzelle.

Die Werte für die auffälligeren Linien einer Pulveraufnahme von Ag_3PO_4 sind in Tabelle 1 wiedergegeben. In Spalte 2 findet man die

Tabelle 1.

Einige Daten von Pulveraufnahmen an Ag_3PO_4.

Netzebenenabstand A	$\sin^2 \Theta_n$	Verhältnisse der $\sin \Theta_n$		Indizes	a_0 Å
		beobachtet	abgerundet	$hkl(n)$	
4,272	0,00693	1,97	2	110(1)	6,041
3,016	0,01392	3,96	4	100(2)	6,033
2,681	0,01760	5,01	5	120(1)	5,995
2,447	0,02100	5,98	6	112(1)	5,994
1,893	0,03511	10	10	130(1)	6,000
1,730	0,04213	12,00	12	111(2)	5,992
1,660	0,04576	13,03	13	230(1)	5,982
1,597	0,04924	14,02	14	123(1)	5,975
1,304	0,07405	21,09	21	124(1)	5,975
1,111	0.10215	29,09	29	234(1); 025(1)	5,977

Mittel = $5{,}99_6$ Å

Sinusquadrate der Reflexionswinkel. Sie stehen im Verhältnis der Zahlen von Spalte 3, die ihrerseits innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen den ganzzahligen Werten von Spalte 4 gleich sind. Da im kubischen System diese ganzen Zahlen sich verhalten wie $n^2(h^2 + k^2 + l^2)$, [h, k, l die teilerfremden Indizes der reflektierenden Ebene, n die Ordnung des Reflexes], so folgen für die Indizes $(h\,k\,l)$ die Werte in Spalte 5. Die Kantenlänge a_0 des Grundwürfels erhält die in der letzten Spalte vermerkten Werte. Entsprechende Daten für Ag_3AsO_4 enthält Tabelle 2. Eine ähnliche Verwertung von vier Vergleichsaufnahmen von Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 mit MgO führte zu einer genauen Bestimmung der Kantenlänge a_0. Die Kantenlänge des als Normale benutzten MgO wurde durch Vergleich mit $NaCl$ ($a_{NaCl} = 5{,}628$ Å) gewonnen. Die a_{MgO}-Werte von vier solchen Vergleichsaufnahmen (gemittelt für jeden Film aus den Bestimmungen an den einzelnen Linien) zeigt Tabelle 3.

Tabelle 2.
Einige Daten von Pulveraufnahmen an Ag_3AsO_4.

Netzebenenabstand Å	$\sin^2\Theta_n$	Verhältnisse der $\sin\Theta_n$		Indizes	a_0 Å
		beobachtet	abgerundet		
3,062	0,01344	4,00	4	100(2)	6,123
2,735	0,01685	5,01	5	120(1)	6,116
2,506	0,02006	5,96	6	112(1)	6,140
1,769	0,04026	11,98	12	111(2)	6,128
1,700	0,04358	12,97	13	230(1)	6,130
1,641	0,04678	13,92	14	123(1)	6,140
1,532	0,05371	15,98	16	100(4)	6,127
1,369	0,06721	20	20	120(2)	6,124
1,340	0,07022	20,90	21	124(1)	6,139
1,306	0,07391	21,99	22	233(1)	6,125
1,137	0,09755	29,02	29	234(1); 025(1)	6,089
1,115	0,10129	30,14	30	125(1)	6,112
1,080	0,10797	32,13	32	110(4)	6,114

Mittel = $6{,}12_4$ Å

Tabelle 3.
Kantenlänge für MgO, gemittelt aus den Vergleichsaufnahmen mit $NaCl$.

Film Nr.	a_{MgO} Å
1	4,200
2	4,204
3	4,204
4	4,204

Mittel 4,203 Å

Ähnliche Mittelwerte von Ag_3PO_4—MgO- bzw. Ag_3AsO_4—MgO-Vergleichsaufnahmen sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4.
Kantenlängen, gemittelt aus Vergleichsaufnahmen mit MgO.

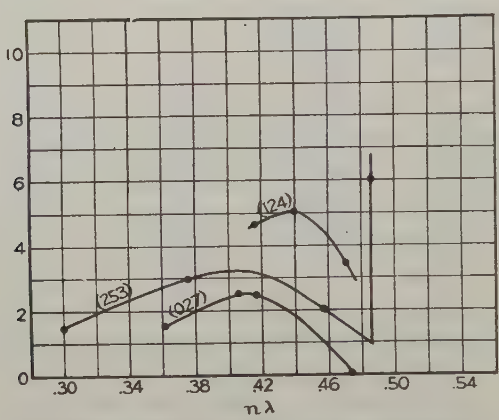
Film Nr.	a_0 für Ag_3PO_4 A	Film Nr.	a_0 für Ag_3AsO_4 A
1	5,996	5	6,122
2	5,993	6	6,122
3	5,989	7	6,113
4	5,995	8	6,118

Mittel = 5,993 Å — Mittel = 6,119 Å

Der kleinste Würfel für Ag_3PO_4, der nach Tabelle 1 erlaubt ist, hat die Kante $a_0 = 5{,}99$ Å. Keine Linie der Pulveraufnahmen spricht dagegen, ihn als Elementarwürfel aufzufassen. Die Laueaufnahmen wurden mit Wellenlängen bis herab zu 0,25 Å angefertigt. Es wurden auf ihnen keine Reflexe gefunden mit $n\lambda$-Werten unter dieser kurzwelligen Grenze. So weisen also alle erhaltenen Röntgendaten auf den Würfel mit $a_0 = 5{,}99$ Å als wahren Elementarbereich hin. Ebenso passen für



Fig. 1.



Intensitäten der Lauereflexe erster Ordnung an drei Flächen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (Die Intensitäten an verschiedenen Flächen sind nicht vergleichbar.)

Ag_3AsO_4 die zahlreichen Pulveraufnahmen zu einem entsprechend kleinen Würfel $a_0 = 6{,}12$ Å.

Eine weitere Kontrolle des bisherigen Ergebnisses ergibt sich durch die Eigentümlichkeiten der Laueaufnahmen, die durch den innerhalb des benutzten Wellenlängenbereiches gelegenen Absorptionssprung des Silbers entstehen. Unter den gewöhnlichen Bedingungen, unter denen Lauebilder angefertigt wurden, liegt das Maximum des photographischen Effektes bei Wellenlängen von etwa 0,44 Å ab bis zum Absorptionssprung des Silbers bei 0,485 Å. Enthält jedoch der untersuchte Kristall selbst Silber, so ist ein Verwischen dieses Maximums zu erwarten. Die Lauebilder fügen sich völlig dieser Forderung. Typische Intensitätskurven für die beobachteten Reflexe sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Aus der Dichte von Ag_3PO_4 und der bekannten Würfelkante — $a_0 = 5{,}99$ Å — folgt, daß zwei Moleküle Ag_3PO_4 in der Zelle liegen. Die Dichte — $\varrho = 6{,}370$ [1]) — ist sehr genau bestimmt worden. Eine

1) G. P. Baxter und G. Jones, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **66**, 97 (1910).

Berechnung der Kantenlänge a_0 aus ihr wird also umgekehrt eine wertvolle Kontrolle für die Genauigkeit an Röntgenvermessung abgeben. Die entsprechenden Werte für Ag_3PO_4 sind:

$a_0 = 6{,}00_8$ Å aus $\varrho = 6{,}37$
$a_0 = 5{,}99_3$ » » Röntgendaten.

Die Übereinstimmung ist gut.

Zusammenfassend kann aus dem Bisherigen geschlossen werden, daß der Grundwürfel von Ag_3PO_4 die Kantenlänge $a_0 = 6{,}00$ Å hat und zwei Moleküle enthält. Die Kantenlänge des Ag_3AsO_4-Würfels ist $a_0 = 6{,}12$ Å, die hieraus berechnete Dichte für Ag_3AsO_4 ist $\varrho = 6{,}66$.

Die Kristallstruktur.

Die Symmetrieklasse dieser Silbersalze ist nicht bekannt. Die Symmetrie ihrer Lauebilder ist jedoch die größtmögliche im kubischen System. Die Raumgruppen T und Ti[1]) können daher sofort ausgeschlossen werden. Tabellen 4 und 5 zeigen, daß sowohl Flächen mit gemischten,

Tabelle 5.
Typische Daten einer Laueaufnahme an Ag_3PO_4.

Indizes	Geschätzte Intensität	$n\lambda$ Å
702	2	0,405
501	0,5	0,400
273	4	0,486
253	6	0,486
141	7	0,493
151	0	0,328
601	1	0,269
251	1	0,292
331	0	0,480
341	0,5	0,333
221	0	0,457

wie mit nur ungeraden Indizes alle in ungeraden Ordnungen reflektieren. Es muß daher das einfache kubische Raumgitter Γ_c zugrunde liegen.

Durch das Auftreten von 100(2) sowie von ungeraden Ordnungen von $(0kl)$, wo k gerade und l ungerade, werden die Raumgruppen $O-6$, $O-7$, $Oi-2$ und $Oi-4$ ausgeschlossen[2]). Von den verbleibenden Möglichkeiten zeichnen sich $Te-4$ und $Oi-3$ [$\mathfrak{T}_d^4$, $\mathfrak{O}_h^3$] durch die Abwesenheit von Reflexen ungerader Ordnung von der Form (hkl) aus,

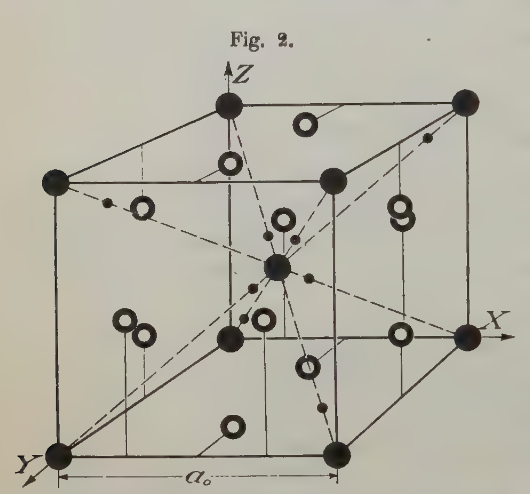
1) $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{T}^h$ (Anm. der Red.).

2) R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sci. **4**, 175 (1922) [Schoenfliessche Bezeichnungen der Gruppen $\mathfrak{O}^6$, $\mathfrak{O}^7$, $\mathfrak{O}_h^2$, $\mathfrak{O}_h^4$].

wenn $h = \pm k$ und entweder h gerade und l ungerade oder sowohl h wie l ungerade sind. Aus den Angaben der Pulver- und Laueaufnahmen (Tabellen 1, 2, 5) geht hervor, daß Reflexe dieser Form weder an Ag_3PO_4 noch an Ag_3AsO_4 entstanden sind, obwohl Gelegenheit dazu gewesen wäre.

Man muß also schließen, daß die Raumgruppe für beide Salze entweder $Te - 4$ oder $Oi - 3$ [$\mathfrak{T}_d^4$ oder $\mathfrak{O}_h^3$] ist. Die Basis enthält 2 Phosphor-, 6 Silber- und 8 Sauerstoffatome. Die P-Atome müssen die Anordnung (2a) haben[1]) und die O-Atome entweder (8a) oder (8e), je nach dem die Kristallsymmetrie tetraedrisch oder holoedrisch ist. — Für die Ag-Atome gibt es drei Anordnungen: (6e), (6f) oder (6g). Die erstere, (6e), ist, wie auch schon (2a) und (8e) oder (8a), körperzentriert. Der ausgesprochen einfach-kubische Charakter der Struktur verbietet deshalb (6e). Die aus (6f) folgenden Anordnungen unterscheiden sich nicht wesentlich von den aus (6g) entwickelten.

Fig. 2.



Atomanordnung in Ag_3PO_4. Ag große ausgefüllte Kreise. O kleine ausgefüllte Kreise. P leere Kreise. Lage der O-Otome auf den dreizähligen Achsen nur schematisch.

Die Sauerstofflagen (8e) sind nur Spezialfälle von (8a), indem man hierin $u = \frac{1}{4}$ setzt. Daher muß notwendig die Atomanordnung in Ag_3PO_4 bzw. Ag_3AsO_4 vom folgenden Typ sein (vgl. Fig. 2):

P bzw. As in (2a): $0\,0\,0;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}.$

Ag in (6f): $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,0;\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,0.$

O in (8a): $u\,u\,u;\ \bar{u}\,u\,\bar{u};\ u+\frac{1}{2},\ u+\frac{1}{2},\ u+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u,\ u+\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}-u;\ u\,\bar{u}\,\bar{u};\ \bar{u}\,\bar{u}\,u;\ u+\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}-u,\ \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u,\ \frac{1}{2}-u,\ u+\frac{1}{2}.$

Der Wert des Parameters u ist dabei noch unbestimmt.

Die Richtigkeit dieses Strukturvorschlages kann kontrolliert werden, indem man allen möglichen Arten, zwei Moleküle Ag_3XO_4 im Einheitswürfel

1) R. W. G. Wyckoff, An Analytical Expression of the Theory of Space Groups (Washington 1922) S. 130. Vgl. auch P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Discontinuums (Leipzig 1919) S. 373).

unterzubringen, nachgeht. Eine solche Untersuchung lehrt, daß die ausgewählte Anordnung die einzige ist, welche einfach kubisch, nicht körperzentriert kubisch, ist.

Man hat daher sich zu überzeugen, inwieweit die abgeleitete Struktur für die Einzelheiten der Röntgenspektren aufkommt, und festzustellen, ob die genauen Lagen der Sauerstoffatome ausfindig gemacht werden können. Für die vorliegende Struktur wird die übliche Intensitätsformel[1]) die folgende Gestalt annehmen:

$$I \sim A^2 + B^2,$$

wo mit den Abkürzungen

$$s_0 = h + k + l,\ s_1 = -h + k - l,\ s_2 = h - k - l,\ s_3 = -h - k + l$$

$$A = \overline{Ag}[\cos \pi n (k + \tfrac{1}{2} l) + \cos \pi n (\tfrac{1}{2} h + l) + \cos \pi n (h + \tfrac{1}{2} k) + \cos \pi n (k + \tfrac{3}{2} l) + \cos \pi n (\tfrac{3}{2} h + l) + \cos \pi n (h + \tfrac{3}{2} k)] + \overline{P}[1 + \cos \pi n s_0]$$
$$+ \overline{O}[\cos 2\pi n u s_0 + \cos 2\pi n u s_1 + \cos 2\pi n u s_2 + \cos 2\pi n u s_3$$
$$+ \cos 2\pi n (u s_0 + \tfrac{1}{2} s_0) + \cos 2\pi n (u s_1 + \tfrac{1}{2} s_0)$$
$$+ \cos 2\pi n (u s_2 + \tfrac{1}{2} s_0) + \cos 2\pi n (u s_3 + \tfrac{1}{2} s_0)].$$

$$B = \overline{Ag}[0] + \overline{P}[0] + \overline{O}[\sin 2\pi n u s_0 + \sin 2\pi n u s_1 + \sin 2\pi n u s_2$$
$$+ \sin 2\pi n u s_3 + \sin 2\pi n (u s_0 + \tfrac{1}{2} s_0) + \sin 2\pi n (u s_1 + \tfrac{1}{2} s_0)$$
$$+ \sin 2\pi n (u s_2 + \tfrac{1}{2} s_0) + \sin 2\pi n (u s_3 + \tfrac{1}{2} s_0)].$$

Die auf Silber und Phosphor bezüglichen Glieder dieses Ausdruckes vereinfachen sich wie folgt:

I. Zwei ungerade und ein gerader Index:

$$A = 2\,\overline{Ag}\,[\cos \pi n\{(2m + 1) + \tfrac{1}{2}(2p)\}] + 2\overline{P} + \overline{O}\text{-Glied},$$

a) n ungerade

$A = 2\,\overline{P} + 2\,\overline{Ag}$, wenn p ungerade,

$A = 2\,\overline{P} - 2\,\overline{Ag}$, wenn p gerade.

b) $n = 2, 6$ usw.

$A = 2\,\overline{P} - 2\,\overline{Ag} + \overline{O}$-Glied.

c) $n = 4, 8$ usw.

$A = 2\,\overline{P} + 6\,\overline{Ag} + \overline{O}$-Glied.

II. Zwei gerade und ein ungerader Index:

$$A = \overline{P}[1 + \cos 2\pi n s_0] + 2\,\overline{Ag}\,[\cos \pi n \tfrac{1}{2}(2p) + \cos \pi n\{(2m + 1) + \tfrac{1}{2}(2n)\}] + \overline{O}\text{-Glied}.$$

a) n ungerade,

$A = 0$, wenn n und p gleichzeitig gerade oder ungerade,

$A = \pm 4\,\overline{Ag}$, wenn n und p verschiedenpaarig.

1) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals (New York 1924) S. 107 und 201.

b) $n = 2$, 6 usw.
$A = 2\,\overline{P} + 2\,\overline{Ag} + \overline{O}$-Glied.

c) $n = 4$, 8 usw.
$A = 2\,\overline{P} + 6\,\overline{Ag} + \overline{O}$-Glied.

III. Alle Indizes ungerade:

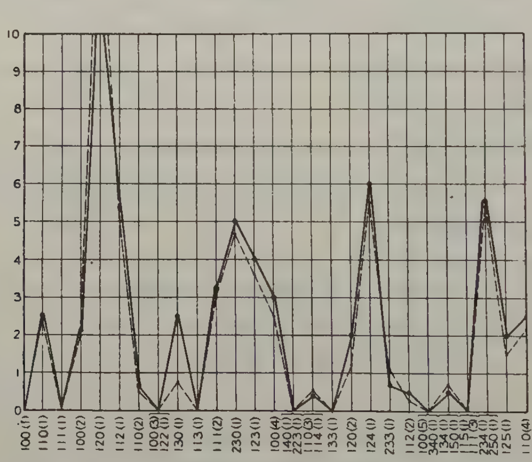
a) n ungerade,
$A = 0$.

b) $n = 2$, 6 usw.
$A = 2\,\overline{P} - 6\,\overline{Ag} + \overline{O}$-Glied.

c) $n = 4$, 8 usw.
$A = 2\,\overline{P} + 6\,\overline{Ag} + \overline{O}$-Glied.

Bedenkt man das überwiegend große Streuvermögen der Silberatome, so folgt offenbar aus den vorstehenden Intensitätsausdrücken, daß im allgemeinen Reflexe ungerader Ordnung von der Form $[(2m+1), (2n+1), 2p]$ intensiver sind, wenn $2p$ nur durch 2 teilbar ist, (p also ungerade ist), als wenn $2p$ durch 4 teilbar ist. Ferner, daß dieser

Fig. 3.



Vergleich der beobachteten Intensitäten (ausgezogen) mit den berechneten (gestrichelt) an Pulveraufnahmen von Ag_3PO_4 bis zu $n^2(h^2+k^2+b^2) = 32$. (Streuung durch Sauerstoff in der Rechnung vernachlässigt.)

Unterschied bei Ag_3AsO_4 größer ist, als bei Ag_3PO_4. Es werden keinerlei Reflexe ungerader Ordnung an Flächen $[(2m+1), 2n, 2p]$ auftreten, es sei denn, daß $2n$, $2p$ und zudem eines und nur eines von ihnen durch 4 teilbar ist. In der 2., 6. usw. Ordnung werden Reflexe $[(2m+1), 2n, 2p)]$ intensiver sein als andere. Und dieser Unterschied wird wieder-

Tabelle 6.

Intensitätsangaben aus Pulveraufnahmen an $Ag_3\dot{P}O_4$ und As_2AsO_4.

Indizes	Ag_3PO_4 Intensistät		Ag_3AsO_4 Intensität	
	berechnet	beobachtet	beobachtet	berechnet
100(1)	0	fehlt	fehlt	0
110(1)	2,4	2,5	»	0,5
111(1)	0	fehlt	»	0
100(2)	2,0	2,0	3,5	3,3
120(1)	14,1	> 10	> 10	14,1
112(2)	5,0	5,5	8	8,4
110(2)	0,5	0,7	fehlt	0,1
100(3); 122(1)	0	fehlt	»	0
130(1)	0,7	2,5	1	0,1 +
113(1)	0	fehlt	fehlt	0
111(2)	3,0	3,0	3	2,2
230(1)	4,6	5	5	4,7
123(1)	3,6	4	6	6,1
100(4)	2,5	3	3	1,2
223(1); 140(1)	0	fehlt	fehlt	0
110(3); 114(1)	0,5	0,5	»	0,1
133(1)	0	fehlt	»	0
120(2)	1,2	2	2,5	2,0
124(1)	5,5	6	4	5,4
233(1)	1,1	0,7	1	1,8
112(2)	0,3	0,5	fehlt	< 0,1
100(5); 340(1)	0	fehlt	»	0
134(1); 150(1)	0,7	0,5	»	0,15
111(3); 115(1)	0	fehlt	»	0
234(1); 250(1)	5,4	5,5	5	5,4
125(1)	1,5	2	2	2,5
110(4)	2,2	2,5	3	2,7
225(1); 144(1)	0	fehlt	fehlt	0
334(1); 350(1)	0,3	< 0,5	»	< 0,1
135(1)	0	fehlt	»	0
100(6); 122(2)	0,7		1	1,3
160(1)	1,3	± 2	± 3	1,3
161(1); 235(1)	1,7			2,8
130(2)	0,1	< 0,5	fehlt	< 0,1
126(1); 450(1)	0	fehlt	»	0
145(1)	0,3	< 0,5	»	< 0,1
335(1)	0	fehlt	»	0
113(2)	2,0	± 2,5	± 1,5	1,5
120(3)	1,1			1,1
136(1)	0,9	± 0,5	± 0,75	1,5
111(4)	0,9			1,1
100(7); 236(1)	0	fehlt	fehlt	0
170(1); 110(5); 345(1)	0,4	< 0,5	»	< 0,1
117(1); 155(1)	0	fehlt	»	0
230(2)	0,4			0,7
146(1); 270(1)	2,7	± 2	± 2	2,6
112(3); 127(1); 255(1)	1,5			2,4

um für das Arsenat ausgeprägter sein, als für das Phosphat. Alle Reflexe werden in der 4., 8. Ordnung stärker sein, als in der 2., 6. Ordnung. Die Pulver- und Laueaufnahmen (Tabellen 1, 2 und 5) erfüllen alle

diese Forderungen. In keinem beobachteten Lauepunkt 1. Ordnung von $[(2m+1), (2n+1), 2p]$ war der Einfluß der Sauerstoffatome genügend, um einen Reflex an Ebenen mit größerem Netzebenenabstand intensiver zu machen, als einen solchen an kleinerem Netzebenenabstand. Die Angaben der Laueaufnahmen können deshalb keine genaue Festlegung der Sauerstofforte ergeben. In Fig. 3 sind die Intensitäten aller Reflexe der Pulveraufnahmen für Ag_3PO_4 bis zu $n^2(h^2+k^2+l^2) = 32$ allein unter Berücksichtigung der Phosphor- und Silberatome berechnet und mit den beobachteten Intensitäten aufgetragen worden. Bei diesen Rechnungen ist als Verhältnis der Streuvermögen von Phosphor und Silber das Verhältnis ihrer Atomnummern genommen worden. Abgesehen von einer zu großen Intensität 130(1) ist die Übereinstimmung erstaunlich gut. Entsprechende Angaben werden mit ähnlichen Rechnungen für Ag_3AsO_4 in Tabelle 6 verglichen. Eine solche Übereinstimmung ist nur zu erklären, wenn entweder das Streuvermögen der Sauerstoffatome zu vernachlässigen ist oder aber die Sauerstoffatome in oder nahe bei $u = \frac{1}{4}$ liegen. Unsere derzeitigen Kenntnisse reichen aber nicht hin, um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden.

Diskussion der Struktur.

Die im obigen für Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 abgeleitete Struktur enthält diese Moleküle nicht in Gruppen als solche, sondern ist vom Typus der Ionengitter. Würde der Parameter u für Sauerstoff genau $= \frac{1}{4}$ sein, so wäre die Anordnung holoedrisch ($Oi-3$), nicht tetraedrisch ($Te-4$)[1]. In diesem Falle würden keine PO_4-Gruppen oder -Ionen vorhanden sein, und man hätte die Struktur (Fig. 2) am einfachsten als aus einzelnen Atomen oder Ionen von Silber, Sauerstoff und Phosphor (bzw. Arsen) aufgebaut anzusehen. Für alle anderen Werte des Parameters erscheinen in der Struktur Silberatome und PO_4- (bzw. AsO_4-)Gruppen. Jedes Phosphoratom, in der Mitte einer solchen Gruppe gelegen, ist gleichweit entfernt von zwölf Silberatomen, und jedes Silberatom ist von vier Phosphoratomen umgeben.

Da die Lage der Sauerstoffatome nicht mit Sicherheit festgelegt werden kann, so kann man über die Bedeutung der Atomentfernung in Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 nur mutmaßen. In Ag_2O ist $Ag-O$-Entfernung 2,04 Å[2], in Ag_2MoO_4 ist sie näher an 2,31 Å[3]. Im ersten Kristall hat jedes Silberatom vier benachbarte Sauerstoffatome, und jedes Sauer-

1) Schoenfliessche Bezeichnungen: $\mathfrak{D}_h^3$ bzw. $\mathfrak{T}_d^4$ (Anm. der Red.).

2) R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sui. **3**, 184 (1922); P. Niggli, Zeitschr. f. Kristallogr. **57**, 253 (1922): W. P. Davy, Phys. Rev. **19**, 248 (1922).

3) R. W. G. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1994 (1922).

stoffatom zwei Silbernachbarn. Im letzteren umgeben sechs Sauerstoffatome jedes Silberatom und vier Atome (3 *Ag*, 1 *Mo*) sind jedem Sauerstoffatom am nächsten. Aus diesen Angaben allein geht klar hervor, daß der Abstand $Ag — O$ nicht unveränderlich ist. Man könnte hingegen annehmen, daß die Abstände zweier Atome annähernd konstant sind, wenn beide Atome die gleiche Umgebung haben. Fernerhin könnte man annehmen, daß die Anziehung zwischen einem zentralen Atom und einem benachbarten um so geringer, und daher die beobachtete Atomentfernung um so größer sein wird, je größer die Anzahl der Atome ist, die das Zentralatom in gleicher Weise umgeben. Mit diesen Annahmen könnte man voraussagen, daß die Entfernung $Ag — O$ für Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 zwischen den entsprechenden Entfernungen in Ag_2O und Ag_2MoO_4 liegen wird, und zwar näher an dem Wert für Ag_2MoO_4. Ein Abstand Phosphor-Sauerstoff ist noch nie bestimmt worden, aber der Abstand von Arsen und Sauerstoffatomen in As_4O_6 ist nahezu[1]) 2,01 Å. Wenn ein ähnlicher Wert auch in Ag_3AsO_4 gilt, würde der Parameterwert u_0 etwa 0,19 und die $Ag — O$ Entfernung 2,25 Å sein, — ein Abstand, der nur wenig kleiner ist, als der entsprechende Abstand in Ag_2MoO_4. Sollte jedoch — was durchaus möglich ist — der As-O-Abstand in Ag_3AsO_4 etwas größer sein als in As_4O_6, so wäre der Parameter u_0 größer als 0,19 und der $Ag — O$-Abstand etwas kleiner als 2,25 Å. Nimmt man als $Ag — O$-Abstand 2,25, wie in Ag_3AsO_4, so ergibt sich als $P — O$-Abstand 1,87 Å.

Die optische und kristallographische Untersuchung der einzelnen Kristalle von Ag_3PO_4 wurde von Herrn H. E. Merwin ausgeführt. Viele der Berechnungen von Ebenenabständen, die zu der Strukturbestimmung notwendig waren, stammen von Elisabeth B. Derby.

Zusammenfassung.

Aus Laue- und Pulveraufnahmen wurde die Struktur von Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 bestimmt. Der Einheitswürfel enthält zwei Moleküle. Die Atomanordnung, (2a, 6f, 8a), ist neu; die entsprechende Raumgruppe ist vermutlich $Te — 4$ ($\mathfrak{T}_d^4$). Die Lage der Sauerstoffatome konnte in beiden Kristallen nicht festgelegt werden. Länge der Würfelkanten $a_0 = 6{,}00$ Å für Ag_3PO_4 und $a_0 = 6{,}12$ Å für Ag_3AsO_4. Mehrere Messungen ergaben als Länge der Würfelkante für MgO $a_0 = 4{,}20$ Å).

Washington, Geophysical Laboratory, März 1925.

Eingegangen am 4. April 1925.

1) R. M. Bozorth, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1621 (1923).

XXVIII. Die Raumgruppe von Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$.

Von

Ralph W. G. Wyckoff und Herbert E. Merwin[1] in Washington.

(Mit 4 Figuren.)

Einleitung.

Die Röntgenuntersuchung der Diopsidkristalle hatte zwei Ziele. Erstens war es wünschenswert, die wahre Einheitszelle des Diopsid in Verbindung mit Untersuchungen über die Pyroxene zu kennen, die demnächst von H. S. Washington und den Verfassern veröffentlicht werden sollen. Und zweitens sollte die Untersuchung die Gelegenheit bieten, die detailierten Raumgruppenkriterien für monokline Raumgruppen aufzustellen, welche auch für sonstige Untersuchungen solcher Kristalle benötigt werden.

Die von F. E. Wright gesammelten Kristalle stammen von Ham Island, Alaska; ihre Dichte und Zusammensetzung wurde von E. T. Allen untersucht[2]. Sie sind von sehr großer Reinheit, bis auf einen ungewöhnlich hohen Wassergehalt selbst in den völlig durchsichtigen Kristallen. Für den vorliegenden Zweck ist jedoch der Einfluß des Wassers, namentlich auf die Dichte, belanglos. Zahlreiche Messungen ergaben mit einer Streuung von nur $\pm 7'$ für den Spaltungswinkel $92^\circ 50'$. Dies berechtigt dazu, die Achsenverhältnisse wie von Dana angegeben zu benutzen.

Die Röntgenuntersuchung bestand in den üblichen Messungen an Laue- und Drehspektralaufnahmen. Eine Reihe von Laue-Aufnahmen wurde mit Strahleneinfall annähernd parallel der kristallographischen b-Achse oder mit Strahleneinfall in der Ebene der a- und c-Achsen und unter verschiedenen Winkeln gegen die b-Achse hergestellt. Bei den Drehaufnahmen war die Drehachse parallel einer der kristallographischen Achsen und die Hauptspektren entstanden durch die a- und b-Flächen. Der Schwenkungswinkel war dabei etwa 25°. Die graphischen Methoden zur Bezifferung der Drehphotogramme sind bereits früher beschrieben worden[3].

---

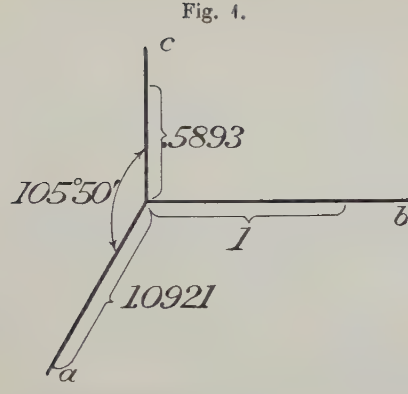
1) Eine etwas ausführlichere Veröffentlichung dieser Bestimmung wird im American Journal of Science erfolgen.

2) E. T. Allen, W. P. White, F. E. Wright u. E. S. Larsen, Am. Journ. Sci. **27**, 1 (1909).

3) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals (New York, 1924) Chap. IV and V.

Eine mögliche Grundzelle.

Fig. 1.



Kristallographisch übliche Achsen für Diopsid.

Die Lage der kristallographisch üblichen Achsen für Diopsid ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Achsenverhältnis[1]) ist:

$$a : b : c = 1{,}0921 : 1 : 0{,}5893.$$

Die Molekülzahl der Basis ergibt sich, sobald der Ebenenabstand irgendeine Netzebenenschar bestimmt ist. Hierzu wurden Vergleichsaufnahmen der Reflexe von der a-Fläche des Diopsid und der Spaltebene von Calcit gemacht. Die Ergebnisse dieser Vergleichsaufnahmen siehe man in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Abstände der (100) Netzebenen von Diopsid nach Spektralaufnahmen (bezogen auf d_{100} von Calcit).

Reflektierte Linie	$2\,d_{100}$ aus	
	Aufnahme I Å	Aufnahme II Å
γ (6. Ordnung)	—	9,330
β (6. »)	9,342	9,336
α_1 (6. »)	9,336	9,334
α_2 (6. »)	9,338	9,329
γ (8. »)	—	9,346
β (8. »)	9,339	9,336
α_1 (8. »)	9,348	9,328
α_2 (8. »)	9,341	9,336
β (10. »)	9,356	9,346
	Mittel 9,343 Å	9,336 Å

$$2\,d_{100} = 9{,}34 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Sie zeigen, daß $d_{100}/n = 4{,}67$ Å. Hieraus folgt für die Kantenlänge der Zelle in der b-Richtung:

$$b_1 = \frac{4{,}67\ \text{Å}}{a \sin 74^\circ 10'} = 4{,}445\ \text{Å}.$$

Daher muß die kleinste mit diesem Abstand verträgliche Zelle vom herkömmlichen kristallographischen Achsenverhältnis folgende Ausmaße haben:

1) Dana, System of Mineralogy (New York, 1906), S. 352.

$$a_1 = 4{,}855\,\text{Å};\quad b_1 = 4{,}445\,\text{Å};\quad c_1 = 2{,}62\,\text{Å};\quad \beta = 105°50'. \quad (1)$$

Die beobachtete Dichte der Diopsidkristalle von Ham Island ist:

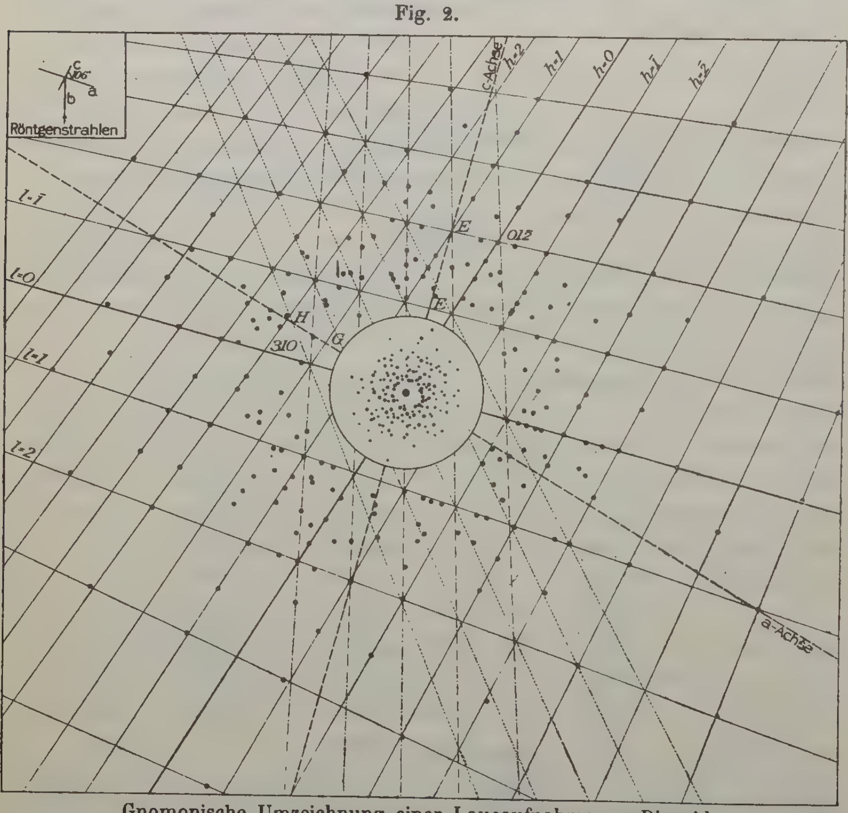
$$\varrho\,^{25°}_{4°} = 3{,}259.$$

Aus diesen Angaben folgt, daß die Molekülzahl von $CaMg(SiO_3)_2$ innerhalb einer solchen Zelle

$$m_1 = 0{,}496$$

ist. Da die wahre Grundzelle eine ganze Anzahl von chemischen Molekülen enthalten muß, muß offenbar mindestens eine der Kanten der

Fig. 2.



Gnomonische Umzeichnung einer Laueaufnahme an Diopsid.

Zelle (1) verlängert werden. Die Daten der Drehspektralaufnahmen (siehe Tabelle 4) zeigen, daß die beobachteten Reflexionen ganzzahlige Indizes bekommen, wenn jede der Kantenlängen (1) verdoppelt wird. Die einfachste Grundzelle mit der üblichen kristallographischen Achsenlage in der ac-Ebene hat demnach folgende Abmessungen (Fig. 2):

$$a_0 = 9{,}71\,\text{Å};\quad b_0 = 8{,}89\,\text{Å};\quad c_0 = 5{,}24\,\text{Å};\quad \beta = 105°50'. \quad (2)$$

Die sehr zahlreichen Daten der Laueaufnahmen gestatten die Entscheidung, ob diese Zelle als die wahre Einheitszelle für Diopsid angenommen werden kann. Typische Daten von diesen Aufnahmen sind zugleich mit den Werten von n die auf Grund der Zelle (2) berechnet sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Aufnahmen wurden mit Röntgenstrahlen hergestellt, deren kürzeste Wellenlänge zwischen 0,23 und 0,24 Å betrug. Die aus der Zelle (2) berechneten Werte $n\lambda$ liegen alle innerhalb des erlaubten Bereichs und die Reflexe werden bis herab zu aber nicht jenseits von 0,23 Å beobachtet. Da hiernach die Zelle (2) die einfachste ist, welche mit allen Ergebnissen der Röntgenuntersuchung übereinstimmt, ist sie eine mögliche für Diopsid.

Tabelle 2.
Typische Lauedaten für Diopsid.

Indizes		Intensität	$n\lambda$
kristallogr.	»wahre«		
711	$\bar{1}71$	st.	0,285
$\overline{71}1$	$\overline{171}$	st.	0,342
$\overline{71}2$	$\overline{271}$	st.	0.305
611	$\bar{1}61$	fehlt	0,384
$\bar{6}\bar{1}1$	$\overline{161}$	fehlt	0,471
$\bar{6}\bar{1}2$	$\overline{261}$	fehlt	0,416
$\overline{12}, \bar{2}, 1$	$\bar{1}, \overline{12}, \bar{2}$	s.	0,254
512	$\bar{2}51$	st.	0,349
$\bar{5}\bar{1}3$	$\overline{351}$	st.	0,363
412	$\bar{2}41$	fehlt	0.472
823	$\bar{3}82$	s.	0,307
314	$\bar{4}31$	st.	0,260
$\bar{9}\bar{3}4$	$\overline{493}$	m.	0,475
154	$\bar{4}15$	s.	0,232
3, 11, 3	$\bar{3}$, 3, 11	s.	0,2[illegible]3
3, 11, 2	$\bar{2}$, 3, 11	s.	0,334
2, 10, $\bar{1}$	1, 2, 10	s.	0,301
$11\bar{4}$	411	m.	0,275
$17\bar{2}$	217	s.	0,238
3, 11, $\bar{4}$	4, 3, 11	s.	0,272
285	$\bar{5}28$	s.	0,229

Raumgruppenkriterien für monokline Raumgruppen.

Bereits früher[1]) sind Auswahlkriterien veröffentlicht worden, um zwischen den verschiedenen monoklinen Raumgruppen auf Grund der Röntgeninterferenzen zu unterscheiden, falls die Atome in den allgemeinen Lagen der betreffenden Raumgruppen liegen. Ähnliche Auswahlregeln

1) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums (Leipzig, 1919), S. 493.

auch für die speziellen Lagen in den monoklinen Raumgruppen sind in den folgenden Tabellen 3—5 enthalten. Die Berechnungsweise dieser Tabellen ist schon beschrieben worden[1]). Der Vollständigkeit wegen sind auch die Auswahlregeln für allgemeine Lagen, in etwas anderer Formulierung, in diese Tabellen mit aufgenommen worden.

Tabelle 3.

Charakteristische Intensitätsbeziehungen für die hemiedrischen monoklinen Raumgruppen bei allgemeiner und spezieller Atomlage.

I. Raumgruppen mit einfachem monoklinem Gitter Γ_m.

Im allgemeinen reflektieren beliebige Flächen auch in ungeraden Ordnungen.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2c—1 ($\mathfrak{C}_s^1$)	Allgemein (*c*) Speziell (*a*)—(*b*)	keine. keine.
2c—2 ($\mathfrak{C}_s^2$)	Allgemein (*a*) Speziell —	($hk0$) in geraden Ordnungen, wenn h ungerade.

II. Raumgruppen mit seitenflächenzentriertem monoklinem Gitter Γ'_m.

Es fehlen alle Reflexe (hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn ($k+l$) ungerade.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2c—3 ($\mathfrak{C}_s^3$)	Allgemein (*b*) Speziell (*a*)	keine weiteren. keine weiteren.
2c—4 ($\mathfrak{C}_s^4$)	Allgemein (*a*) Speziell —	alle ($hk0$) in ungeraden Ordnungen.

Tabelle 4.

Charakteristische Intensitätsbeziehungen für die hemimorphen monoklinen Raumgruppen bei allgemeiner und spezieller Atomlage.

I. Raumgruppen mit einfachem monoklinem Gitter Γ_m.

Im allgemeinen reflektieren beliebige Flächen auch in ungeraden Ordnungen.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2C—1 ($\mathfrak{C}_2^1$)	Allgemein (*e*) Speziell (*a*)—(*d*)	keine weiteren. keine weiteren.
2C—2 ($\mathfrak{C}_2^2$)	Allgemein (*a*) Speziell —	(001) in ungeraden Ordnungen.

II. Raumgruppen mit seitenflächenzentriertem monoklinem Gitter Γ'_m.

Es fehlen alle Reflexe (hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn ($k+l$) ungerade.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2C—3 ($\mathfrak{C}_2^3$)	Allgemein (*c*) Speziell (*a*) und (*b*)	keine weiteren. keine weiteren.

1) R. W. G. Wyckoff, Am. Journ. Sci. **4**, 175 (1922); Zeitschr. f. Krist. (1925).

Tabelle 5.

Charakteristische Intensitätsbeziehungen für die holoedrischen monoklinen Raumgruppen bei allgemeiner und spezieller Atomlage.

I. Raumgruppen mit einfachem monoklinem Gitter Γ_m.

Im allgemeinen reflektieren beliebige Flächen noch in ungeraden Ordnungen.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2 Ci—1 ($\mathfrak{C}_{2h}^1$)	Allgemein (*o*)	keine.
	Speziell (*a*)—(*h*)	keine.
	(*i*)—(*l*)	keine. Ausgenommen für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$, wo (hkl) in ungeraden Ordnungen fehlt, wenn l ungerade.
	(*m*) und (*n*)	keine. Ausgenommen für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$, wo $(h0l)$ in ungeraden Ordnungen fehlt, wenn h ungerade und für $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$, wo $(0kl)$ in ungeraden Ordnungen fehlt, wenn k ungerade. Wenn sowohl u als $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$, (hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn $(h + k)$ ungerade.
2 Ci—2 ($\mathfrak{C}_{2h}^2$)	Allgemein (*f*)	(001) in ungeraden Ordnungen.
	Speziell (*a*)—(*d*)	(hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn l ungerade.
	(*e*)	wie (*f*). Nur für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ $(h0l)$ in ungeraden Ordnungen, wenn $(h+l)$ ungerade; für $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ $(0kl)$ in ungeraden Ordnungen, wenn $k + l$ ungerade; wenn sowohl u als $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$, (hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn $(h+k+l)$ ungerade.
2 Ci—4 ($\mathfrak{C}_{2h}^4$)	Allgemein (*g*)	$(hk0)$ in ungeraden Ordnungen, wenn h ungerade.
	Speziell (*a*)—(*d*)	(hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn h ungerade.
	(*e*) und (*f*)	wie (*g*). Nur für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ (hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn $(h+l)$ ungerade.
2 Ci—5 ($\mathfrak{C}_{2h}^5$)	Allgemein (*e*)	$(hk0)$ in ungeraden Ordnungen, wenn h ungerade und (001) in ungeraden Ordnungen.
	Speziell (*a*)—(*d*)	(hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn $(h+l)$ ungerade.

II. Raumgruppen mit seitenflächenzentriertem monoklinem Gitter Γ_m'.

Es fehlen alle Reflexe (hkl) in ungeraden Ordnungen, wenn $(k+l)$ ungerade.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2 Ci—3 ($\mathfrak{C}_{2h}^3$)	Allgemein (*j*)	keine weiteren.
	Speziell (*a*)—(*d*)	keine weiteren.
	(*e*) und (*f*)	alle (hkl) in ungeraden Ordnungen, ausgenommen (ipp)[1].
	(*g*) und (*h*)	keine weiteren. Nur für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ alle (hkl) in ungeraden Ordnungen, ausgenommen (ipp).
	(*i*)	keine weiteren. Nur für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ $(h0l)$ in ungeraden Ordnungen; für $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ $(0kl)$ in ungeraden Ordnungen; für $u = 0$ oder $\frac{1}{2}$ und $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ alle (hkl) in ungeraden Ordnungen ausgenommen (ipp); für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ und $v = 0$ oder $\frac{1}{2}$ alle (hkl) in ungeraden Ordnungen ausgenommen (pii); für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ und $v = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ alle (hkl) in ungeraden Ordnungen ausgenommen (iii).

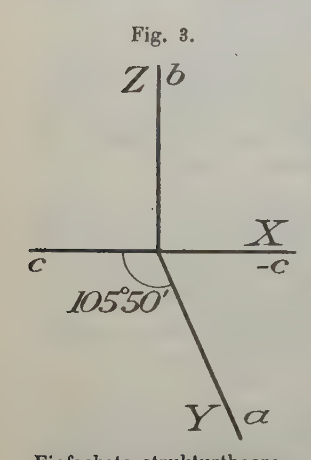
1) p (paris) und i (imparis) bedeuten gerade und ungerade ganze Zahlen.

Raumgruppe	Atomlage	Fehlende Reflexe
2 *Ci* – 6 ($\mathfrak{C}_{2h}^{6}$)	Allgemein (*f*)	alle (*hk*0) in ungeraden Ordnungen.
	Speziell (*a*) und (*b*)	alle (*hkl*) in ungeraden Ordnungen, ausgenommen (*pii*).
	(*c*) und (*d*)	alle (*hkl*) in ungeraden Ordnungen, ausgenommen (*iii*).
	(*e*)	wie (*f*). Nur für $u = 0$ oder $\frac{1}{2}$ alle (*hkl*) in ungeraden Ordnungen ausgenommen (*pii*); für $u = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ alle (*hkl*) in ungeraden Ordnungen, ausgenommen (*iii*).

Die wahre Grundzelle und die Raumgruppe für Diopsid.

Die zuverlässigsten kristallographischen Angaben[1]) verweisen Diopsid die monoklin-holoedrische Klasse. Bei Betrachtung der Röntgenreflexe (z. B. Tabelle 2 und 6) fällt die völlige Abwesenheit aller Reflexe von ungerader Ordnung an Flächen auf, für welche die Summe der ersten beiden Indizes ungerade ist. Ferner zeigen sich in den Laue-Aufnahmen keinerlei Reflexe ungerader Ordnung von Flächen der Form ($h'\,0\,l'$). Keine andere Kategorie von Flächen fällt für die Reflexe ungerader Ordnung aus.

Fig. 3.



Einfachste strukturtheoretische Achsen für Diopsid. ($\measuredangle \beta = 74°10'$ zwischen der *X*- und *Y*-Achse.)

Die kristallographische *b*-Achse ist die *Z*-Achse der Strukturkoordinaten und bei der üblichen Aufstellung fehlen alle ungeraden Reflexe der Flächen (*hkl*) mit $k + l$ ungerade, wenn das zugrunde liegende Raumgitter das seitenflächenzentrierte Γ'_m ist. Die experimentellen Daten stehen also im Einklang mit der Annahme, daß das Raumgitter des Diopsid auf Γ'_m aufgebaut ist und daß *Y*- und *Z*-Achsen bzw. mit den kristallographischen *a*- und *b*-Achsen zusammenfallen. Da das *XYZ*-Koordinatensystem ein Linkssystem ist, so folgt unmittelbar (Fig. 3), daß die *X*- und die (— *c*)-Achsen zusammenfallen und daß demgemäß die Grundzelle die folgenden Abmessungen haben muß:

$$\left.\begin{array}{c} X = -c_0 = 5{,}24\,\text{Å}; \quad Y = a_0 = 9{,}71\,\text{Å}; \quad Z = b_0 = 8{,}89\,\text{Å}; \\ \beta = 74°10'. \end{array}\right\} \quad (2\,\text{a})$$

Die Indizes von Ebenen und Reflexen, bezogen auf diese Zelle, werden in den Tabellen als die »wahren Indizes« aufgeführt. Wenn ($h'k'l'$)

1) R. A. Daly, Proc. Am. Acad. Arts and Sci. **34**, 373 (1899).

die kristallographischen Indizes einer Ebene sind, so sind die »wahren Indizes« (hkl) dieser gleichen Ebene $h = -l'$, $k = h'$, $l = k'$.

Es gibt zwei holoedrische monokline Raumgruppen, die Γ'_m enthalten: $2\,Ci - 3$[1]) und $2\,Ci - 6$[2]). In beiden ist die Zähligkeit von Punkten in allgemeiner Lage 8. Da auf die Einheitszelle 8 Si- und 24 O-Atome entfallen, ist es sicher, daß einige der Atome im Diopsid in allgemeiner Lage sich befinden. Die Raumgruppen $2\,Ci - 3$ und $2\,Ci - 6$ können dadurch unterschieden werden, daß letztere, aber nicht erstere keine ungeraden Reflexe an Flächen $(hk0)$ gibt (siehe Tabelle 5). Die verwendbaren Daten von Flächen deren einer Index 0 ist, zeigt Tabelle 6. Man wird bemerken, daß Reflexe ungerader Ordnung an $(h0l)$ nur dann beobachtet werden, wenn l gerade ist und an $(0kl)$, wenn sowohl k wie l ungerade sind, obwohl auch eine Reihe anderer Flächen Gelegenheit zur Reflexion gehabt hätte. Dies ist in Überereinstimmung mit den Forderungen für $2\,Ci - 6$. Überhaupt kann keinerlei andere monokline Raumgruppe mit Ausnahme der hemiedrischen Gruppe $2\,C - 4$[3]) das völlige Ausfallen aller Reflexe ungerader Ordnung an $(hk0)$, sowie an (hkl), wenn $k + l$ ungerade, erklären. Man wird also zwangsweise darauf geführt, daß alle vorhandenen Röntgendaten mit den Erfordernissen der Raumgruppe $2\,Ci - 6$ übereinstimmen und daß überdies, wenn die Orientierung der Achsen in der ac-Ebene und die

Tabelle 6.

Röntgenangaben über Ebenen mit einem Index Null.

A. Auftretende Flächen.

Indizes kristallogr.	Indizes »wahre«	$n\lambda$
$01\bar{1}$	101	Spektrum 2. Ordnung
$02\bar{1}$	102	» 1., 2. »
$03\bar{1}$	103	» 2. »
$04\bar{1}$	104	» 1. »
$06\bar{1}$	106	» 1. »
023	$\bar{3}02$	Laue 0,497 Å
043	$\bar{3}04$	» 0,334
$0\overline{47}$	$70\bar{4}$	» 0,386
100	010	Spektrum 4., 6., 8. Ordnung
110	011	» 2., 3., 4. »
010	001	» 2., 6. »
120	012	» 2. »
130	013	» 1., 2. »

1) Schoenflies, $\mathfrak{C}_{2h}^3$. 2) $\mathfrak{C}_{2h}^6$.
3) Schoenflies, $\mathfrak{C}_2^4$.

A. Auftretende Flächen (Fortsetzung).

Indizes kristallogr.	Indizes »wahre«	$n\lambda$
150	015	Spektrum 1. Ordnung
210	021	» 2. »
310	031	» 1., 2. »
320	032	» 2. »
350	035	» 1. »
3, 11, 0	0, 3, 11	Laue 0,370 Å
3, 13, 0	0, 3, 13	» 0,259
510	051	Spektrum 1. Ordnung
530	053	» 1. »
5, 13, 0	0, 5, 13	Laue 0,418 Å
710	071	Spektrum 1. Ordnung
710	071	Laue 0,328 Å
7, 15, 0	0, 7, 15	» 0,418
11, 3, 0	0, 11, 3	» 0,405
13, 5, 0	0, 13, 5	» 0,462
17, 5, 0	0, 17, 5	» 0,280

B. Ausfallende Flächen.

Indizes kristallogr.	Indizes »wahre«	$n\lambda$
010	001	Spektrum 1. Ordnung
140	014	» 1. »
230	023	» 1. »
250	025	» 1. »
320	032	» 1. »
340	034	» 1. »
410	041	» 1. »
520	052	» 1. »
610	061	» 1. »
031	103	» 1. »
051	105	» 1. »
$03\bar{2}$	203	» 1. »
$10\bar{5}$	$\bar{5}10$	Laue 0,484 Å
$20\bar{5}$	520	» 0,383
205	$\bar{5}20$	» 0,386
$30\bar{5}$	530	» 0,332
406	$\bar{6}10$	» 0,383
407	$\bar{7}10$	» 0,312
207	$\bar{7}20$	» 0,394
408	$\bar{8}10$	» 0,264
209	$\bar{9}20$	» 0,278

Anm.: Nicht alle ausfallenden Flächen mit einem Nullindex und $k + l$ ungerade (»wahre« Indizes!) sind in dieser Tabelle angeführt.

holoedrische Symmetrie richtig ist, diese Raumgruppe $2\,Ci - 6$ die wahre sein muß, ganz gleichgültig, welches die Atomlagen innerhalb der Zelle sind.

Andere Annahmen über die Achsenlagen können folgendermaßen behandelt werden: Es ist z. B. vorgeschlagen worden[1]), Achsen mit einem Verhältnis

$$a_2 : b_2 : c_2 = 1{,}0503 : 1 : 0{,}5894\,; \quad \beta = 90^\circ\,6'$$

zugrunde zu legen. Hierbei fallen die b_2- und c_2-Achsen mit den oben als b- und c-Achsen bezeichneten zusammen, aber die a_2-Achse liegt so, daß ihr Koordinatensystem sich in Fig. 2 als die strichpunktierte Linie projiziert. Legt man eine Zelle mit diesem neuen Achsenverhältnis und den gleichen Absolutwerten der Kanten b_0, c_0 zugrunde, so werden die hierauf bezüglichen Indizes $(h_2 k_2 l_2)$ einer Fläche

$$h_2 = \frac{2h' + l'}{2}, \qquad k_2 = k', \quad l_2 = l'.$$

Mit dieser neuen Zelle werden die Flächen mit geradem Index l_2 die gleichen Abstände haben, wie mit der vorangehenden Zelle, während bei Flächen mit ungeradem l_2 die Abstände halbiert werden. Insofern nun Flächen $(h'k'l')$ mit l' ungerade Reflexe geben, deren Wellenlängenwerte $n\lambda$ bis herab zu der minimalen Wellenlänge (0,23 Å) reichen, würde die neue Zelle offenbar unmöglich kleine $n\lambda$-Werte für diese Flächen geben. Diese neue Zelle kann daher sofort für die weitere Betrachtung auf folgende Weise ausgeschlossen werden. Alle Flächen, deren Abstände derart halbiert werden, werden neue Indizes von der Form $(i_2 p_2 p_2)$ haben (i und p bedeuten hierbei ungerade und gerade Indizes [imparis und paris]). Diese Reflexe könnten auf die richtigen $n\lambda$-Werte zurückgebracht werden durch eine Verdoppelung der a_2-Achse[2]).

Eine derarte Grundzelle mit dem Achsenverhältnis

$$\left.\begin{aligned} a_2' : b_2' : c_2' &= 2{,}1006 : 1 : 0{,}5894\,; \quad \beta = 90^\circ\,6' \\ b_2 &= b_0 = 8{,}89\,\text{Å}, \end{aligned}\right\} \qquad (3\,\text{a})$$

und

würde insofern mit dem Röntgenbefund übereinstimmen, als die Wellenlängen in den Reflexen erster Ordnung bis zu, aber nicht unterhalb, der kurzwelligen Grenze des Spektrums reichen. Wenn man nun aber das Ausfallen der ursprünglich als $(i'p'p')$, $(i'p'i')$, $(p'i'i')$ und $(p'i'p')$ indizierten Reflexe umrechnet für die Indizes gemäß (3a), so entsteht ein kompliziertes System von Nullreflexen, das weder mit den Ausfallregeln der

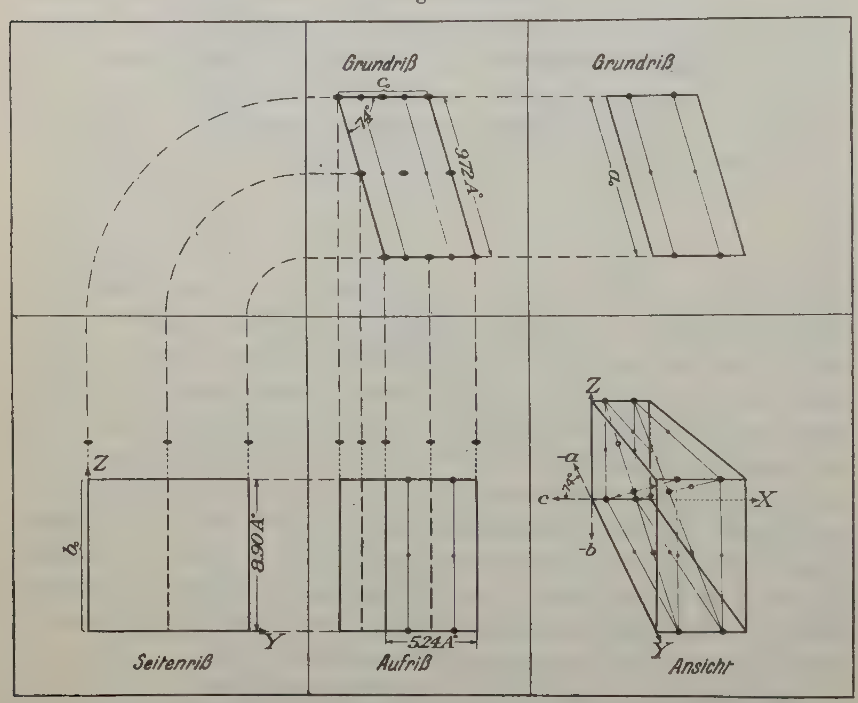
1) Siehe z. B. P. Groth, Chemische Kristallographie II S. 236 (Leipzig, 1906).

2) Siehe die Regeln hierfür in R. W. G. Wyckoff, Am. Journ. Sci. 9, 145 (1925).

allgemeinen oder der speziellen Lagen in irgend einer der monoklinen Gruppen übereinstimmt (siehe Tabelle 3—5). Man muß daher die Zelle (3a) fallen lassen. Ein ähnliches Argument würde gegen jede andere Zelle mit der gleichen Achsenlage sprechen.

Bei einer weiteren Lage, die sich für die a-Achse bietet, würde β durch seinen Supplementwinkel ersetzt werden, wobei a sich auf die ge-

Fig. 4.



Grund-, Auf- und Seitenriß sowie Zentralprojektion der Diopsidzelle und ihrer Symmetrieelemente (übereinstimmend mit denen der Raumgruppe 2 Ci—6). Die vier verschiedenen Scharen von Inversionszentren sind durch große und kleine, offene und ausgefüllte Kreise wiedergegeben. Alle Risse enthalten die Lagen der zweizähligen Drehachsen.

strichelte Koordinatenlinie von Fig. 2 projiziert. Die Indizes $(h_3 k_3 l_3)$, die eine Ebene in diesem letzten Achsensystem annimmt, gehen aus den ursprünglichen Indizes durch die Transformation hervor:

$$h_3 = h' + l', \quad k_3 = k', \quad l_3 = l'.$$

Die Rechnung zeigt, daß die Netzebenenabstände die gleichen sind für eine nach die·en neuen Achsen aufgebaute Zelle, wie für die ursprüng-

liche Zelle (2a). Die vorkommenden $n\lambda$-Werte liegen also in den richtigen Grenzen. Mit der ursprünglichen Zelle geben Flächen mit $h' + k'$ ungerade, keine ungeraden Reflexe. Die Transformationsformeln zeigen, daß keine Reflexe ungerader Ordnung von Flächen $(h_3 k_3 l_3)$ vorhanden sein werden, wenn $h_3 + k_3 + l_3$ ungerade ist. Keine Atomanordnung für Diopsid läßt sich aber ausfindig machen, die mit dieser Bedingung übereinstimmt (Tabelle 3—5). Hierdurch werden alle Zellen, die nach den letztgenannten Achsen orientiert sind, ausgeschieden. Auf gleiche Weise könnte man zeigen, daß auch alle anderen Zellen, die durch Veränderung der a- oder c-Achse unter Innehaltung der beobachteten Kristallsymmetrie entstehen, unmöglich sind. **Man muß daraus schließen, daß die Raumgruppe $2\,Ci$ — 6, aufgebaut auf der Zelle (2a) die einzige und wahre für Diopsid ist.**

Die Verteilung der Symmetrieelemente von $2\,Ci$ — 6 in der Einheitszelle des Diopsid ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die 4 Mg- und die 4 Ca-Atome können[1]) nach einer der Anordnungen (a)—(e) aufgebaut werden[2]). Wenn alle Si-Atome äquivalent sind, werden sie in allgemeiner Lage vorkommen. Man wird auch bemerken, daß jedes der 3 Sauerstoffatome, die man einem Siliziumatom zuordnen wird, kristallographisch verschiedenwertig von den beiden anderen ist. Wenn die Magnesium- und Calciumatome gemäß (a) und (b) oder (c) und (d) angeordnet sind, würde man erwarten, daß im großen Ganzen die ungeraden Reflexe entweder der Ebene (pii) oder (iii) besonders intensiv ausfallen. Weder der eine noch der andere Fall scheint durch die vorhandenen Daten verwirklicht zu werden.

Es würde nicht schwer sein, auf Grund der vorstehenden Angaben und unter Verwertung der bekannten Atomabstände eine Atomanordnung zu finden, die im großen Ganzen mit den Hauptzügen der beobachteten Intensitäten übereinstimmt. Es wäre aber zweifelhaft, ob eine solche weitere Untersuchung von wirklichem Wert wäre, so lange wir weder eine genügend sichere Beurteilung der Konstanz der Atomabstände noch des fundamentalen chemischen Aufbaues der Silikate haben.

Viele der Berechnungen für diese Untersuchung wurden von Elisabeth B. Derby gemacht.

---

1) R. W. G. Wyckoff, An Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups (Washington, 1922) p. 51.

2) (a) $\frac{1}{4}\,0\,0$; $\frac{3}{4}\,0\,0$; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
(b) $\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,0$.
(c) $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$.
(d) $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$.
(e) $0\,0\,u$; $\frac{1}{2}\,0\,\bar{u}$; $0\,u + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2} - u$.

Zusammenfassung.

Aus Drehspektral- und Laueaufnahmen wird eine Grundzelle für Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$, abgeleitet, die vier Moleküle enthält und folgende Gestalt hat:

$$X = -c_0 = 5{,}24\,\text{Å}; \quad Y = a_0 = 9{,}71\,\text{Å}; \quad Z = b_0 = 8{,}89\,\text{Å};$$
$$\beta = 74^\circ 10'.$$

Es werden sowohl für allgemeine, wie für spezielle Atomlagen in jeder der monoklinen Raumgruppen die charakteristischen Röntgenausfallerscheinungen aufgestellt (Tabelle 3 und 4) und auf Grund davon als Raumgruppe des Diopsid $2\,Ci - 6$ ($\mathfrak{C}_{2h}^6$) bestimmt.

Geophysical Laboratory Washington
Januar 1925.

(Eingegangen am 26. Februar 1925.)

XXIX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. Ralph W. G. Wyckoff, Franklin L. Hunt und **Herbert E. Merwin** (Washington): **Über die Röntgeninterferenzen an festen Fettsäuren.**

Röntgeninterferenzen sind bereits an zahlreichen festen Fettsäuren und anderen langen Kohlenstoffketten erhalten worden[1], indem man die geschmolzene Substanz auf einer Glas- oder Glimmerplatte erstarren ließ. Die Reflexe von einem solchen Präparat haben nicht den Charakter von Pulveraufnahmen, sie zeigen aber als wesentliche Züge höhere Ordnungen von Reflexen mit außerordentlich großer Gitterkonstante.

Man hat manchmal die Vorstellung gebraucht, daß gewisse feste Stoffe eine Regelmäßigkeit der Molekülanordnung nur nach ein oder zwei Dimensionen aufweisen. Solche »smektischen« Stoffe[2] würden demnach ein Mittelding zwischen Kristall und amorphen Festkörpern bilden. Die einzelnen Reflexe (und ihre höheren Ordnungen), die an mehreren Fettsäuren und anderen langen Kohlenstoffketten beobachtet worden sind, sollen beweisen[3], daß es sich bei ihnen um smektische Stoffe handelt. Von anderer Seite hingegen ist dies bestritten worden[4].

Noch von einem anderen Gesichtspunkt aus bieten die Beugungserscheinungen an den langen Kohlenstoffketten Interesse:

Die erheblich größeren Identitätsabstände dieser organischen Stoffe (bis gegen 60 Å) eröffnen die Hoffnung, über die bisher durch die Gitterkonstanten der analysierenden Kristalle (Kalkspat und Gips) gesetzte Grenze hinaus, ein sehr viel langwelligeres Gebiet der Forschung zu eröffnen.

Es sind daher mehrere Fettsäuren mit dem doppelten Zweck untersucht worden: 1. Aufschluß über ihre möglicherweise »smektische« Natur zu erhalten und 2. sie in eine Form zu bringen, die für die Röntgenanalyse besonders geeignet ist. Es findet sich, daß der Hauptteil der Untersuchungen an Palmitinsäure angestellt ist, und die nachstehenden Ergebnisse betreffen, soweit es nicht ausdrücklich anders gesagt wird, diese Substanz.

Es ist kürzlich behauptet worden[5], daß Stearinsäure kristallin ist. Der folgende Versuch scheint zu beweisen, daß auch Palmitinsäure bei gewöhnlicher Temperatur kristallin ist: Wenn eine kleine Menge der reinen Säure zwischen zwei Glasplatten geschmolzen, und dann derart abgekühlt wird, daß die Verfestigung von einem Punkt ausgeht, dann zeigt sich bei mikrosko-

---

1) M. de Broglie und E. Friedel, Compt. rend. **176**, 738 (1923); A. Müller, Trans. Chem. Soc. (London) **123**, 2043 (1923); G. Shearer, ibid. **123**, 3152 (1923); A. Müller und G. Shearer, ibid. **123**, 3156 (1923); S. H. Piper und E. N. Grindley, Proc. Phys. Soc. **35**, 269 (1923); R. E. Gibbs, J. Chem. Soc. (London) **125**, 2622 (1924).

2) G. Friedel, Ann. de Phys. **23**, 273 (1922).

3) M. de Broglie und E. Friedel, l. c.; E. Friedel, Compt. rend. **180**, 269 (1925).

4) J. W. McBain, Nature **113**, 534 (1924); **114**, 49 (1924).

5) R. E. Gibbs, l. c.

pischer Betrachtung, daß große Flächen des entstehenden Films eine gleichmäßige optische Orientierung haben. Diese Stücke geben auch ziemlich gute Interferenzbilder. Eine Reflexaufnahme mit Röntgenstrahlen an einem solchen Fettsäurefilm zeigt die verschiedenen Ordnungen des großen Netzebenenabstandes sehr deutlich, gleichzeitig mit einigen etwas verschwommenen Linien vom gewöhnlichen kürzeren Abstand. Wenn man andererseits die Kristallisation im Film an mehreren Punkten gleichzeitig einsetzen läßt, so werden die Flächen homogener optischer Orientierung sehr viel kleiner. Man erreicht dies durch schnelles Abkühlen und insbesondere, wenn die Säure nicht ganz rein ist. In extremen Fällen zeigen die Reflexaufnahmen dann nur geringe oder gar keine Andeutungen der Reflexe mit großen Netzebenenabständen. An ihrer Stelle erscheinen mehrere verschwommene Linien von Interferenzen, wie sie für Pulveraufnahmen typisch sind. Dieser Pulvercharakter bestätigt sich auch darin, daß die Photographie wesentlich die gleiche ist, wenn der Fettsäurefilm gedreht wird, oder wenn er in zwei beliebigen Stellungen stationär gehalten wird. Ähnliche Aufnahmen mit stark hervortretendem Pulvercharakter sind auch an unreiner Erucasäure und etwas weniger leicht an ziemlich reiner Laurinsäure erhalten worden. Palmitinsäure kann, wie viele ähnliche Verbindungen, in Blättchen aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Durch Kühlung einer Acetonlösung in einem zugeschmolzenen Röhrchen erhielten wir einzelne sehr dünne Blättchen von etwa 1 cm Durchmesser. Diese Blättchen geben gute Interferenzbilder. Die aus Aceton- und α-Monochlornaphthalin auskristallisierenden Blättchen sind rautenförmig mit einem inneren spitzen Winkel von 56°, optisch zweiachsig mit $+ 2V =$ ca. 40° und mit der Ebene der optischen Achsen anscheinend senkrecht zur Blättchenebene derart, daß der spitze Winkel halbiert wird. Die erste Mittellinie ist ungefähr 40° zur Blättchenebene geneigt. Die Brechungsindizes sind: $\alpha = 1{,}495$; $\beta = 1{,}507$; $\gamma = 1{,}571$. Drehspektralaufnahmen an einer dieser Platten zeigen die verschiedenen Ordnungen mit großem Ebenenabstand sehr intensiv. Bisher ist es nicht gelungen, an den Einzelkristallen die kleinen Prismen- und Pyramidenflächen aufzufinden, die für eine genauere kristallographische Untersuchung notwendig wären — was mit der leichten Lösbarkeit der Palmitinsäure in Aceton und ihrer Temperaturabhängigkeit zusammenhängen dürfte.

Die genannten Ergebnisse stimmen mit dem Inhalt der Veröffentlichung von W. H. Bragg[1]) überein, daß die Fettsäuren, oder zum mindesten manche von ihnen, monoklin kristallisieren. Sie widersprechen auch nicht anderen neueren Resultaten an Palmitinsäure[2]). Insofern als diese letztere von der gleichen Art sein soll, wie typisch »smektische« Verbindungen und insofern Palmitinsäure, die unter ähnlichen Bedingungen hergestellt ist, sich in jeder Beziehung gegen Licht und Röntgenstrahlen wie ein Kristall verhält, scheint der Schluß angebracht, daß bisher die Röntgenuntersuchung noch keine Anzeichen für die Existenz von »smektischen« oder ähnlichen Zuständen ergibt, deren molekulare Anordnung ein Mittelding zwischen kristallin und amorph ist.

Die alleinige Tatsache, daß starke Reflexe von großem Netzebenenabstand an Schichten, die auf Glasplatten niedergeschlagen sind, entstehen, spricht

1) W. H. Bragg, Nature **115**, 266 (1925).
2) J. J. Trillat, Compt. rend. **180**, 280 (1925).

vermutlich noch nicht — wie des öfteren angenommen worden ist — für eine große Ähnlichkeit zwischen solchen Schichten und Ölschichten auf Wasser. Bei letzteren entsteht die molekulare Orientierung durch eine Art chemischer Reaktion zwischen dem Wasser und dem einen Ende der Ölmoleküle. Bei den festen Schichten hingegen ist die Glasunterlage chemisch inert. Diese Filme sind aber manchmal aus dem Grund orientiert, weil unter geeigneten Bedingungen verhältnismäßig wenig Kristallkeime während der Kristallisation entstehen, und die geringe Zahl großer Kristallindividuen den stark ausgesprochenen blättchenförmigen Habitus hat. In Übereinstimmung mit dieser Ansicht steht es, daß eine Bearbeitung der festen Filme die Intensität der Reflexe mit großem Ebenenabstand steigert[1]), indem dadurch die Blättchen stärker einander und dem Glas parallel gerichtet werden. Graphit, der ja einen ähnlichen Kristallaufbau hat, verhält sich ebenso. Es stimmt auch mit dieser Ansicht überein, daß eine Verunreinigung des Stoffes die Intensitäten herabsetzt; denn dadurch wird die Anzahl der Kristallkeime vergrößert und die Länge der einzelnen Kristalle herabgesetzt.

Da der Schmelzpunkt der niedrigen Fettsäuren in einem bequemeren Temperaturgebiet liegt, als der der höheren, sollte es bei den gleichen Abkühlungsbedingungen leichter sein, großkristallinische Schichten bei den niedrigen Säuren herzustellen. Wie sich in unseren Experimenten herausstellte, ist es leichter gute Schichten von Caprin- und Laurinsäure zu machen, als mit längeren Kohlenstoffketten.

Die regelmäßige Zunahme der Kohlenstoffzahl in diesen Verbindungen ist dazu benutzt worden, den Durchmesser des Kohlenatoms in ihnen zu bestimmen[2]). Dies dürfte nur dann berechtigt sein, wenn die Kohlenketten senkrecht zu den reflektierenden Ebenen stehen. Unsere mikroskopische Untersuchung — insbesondere das Verhalten des Jnterferenzbildes bei einer Drehung des Präparates — zeigt deutlich, daß es keine Symmetrieachse senkrecht zu dieser Ebene gibt. Man muß daraus schließen, daß die langen Kohlenstoffketten in einem Winkel gegen die reflektierende Fläche geneigt sind, und daß die Zunahme des Netzebenenabstandes mit der Zahl der Kohlenatome kein einfaches und direktes Maß für den $C - C$-Abstand ist. Die Größe dieses Winkels läßt sich auch nicht durch kristallographische Messung von vornherein angeben. Überdies ist er, obwohl innerhalb der Verbindungsreihe in gesetzmäßiger Weise wechselnd, für jede der Säuren anders.

Zusammenfassung.

An Palmitin- und anderen Fettsäuren wurden sowohl Pulverreflexe, als Reflexe von einzelnen Netzebenen mit sehr großem Identitätsabstand erhalten. Einzelpräparate mit allen optischen Eigenschaften eines Kristalles und mit denselben Reflexen wie feste Schichten auf Glasunterlage, wurden aus Lösung von Palmitinsäure in Aceton auskristallisiert. Diese Fettsäure zum mindesten dürfte daher unter diesen Bedingungen wahrhaft kristallin und nicht »smektisch« oder irgendwie anders subkristallin sein. Da die Röntgenerscheinungen an dieser Säure durchaus analog denen an typisch »smektischen« Substanzen

1) W. H. Bragg, l. c.
2) A. Müller, l. c.; G. Shearer, l. c.

sind, so scheint der Schluß unabweislich, daß bisher noch kein röntgenmäßiger Nachweis für die Existenz dieses »smektischen« Zustandes erbracht ist.

Die Symmetrie der Palmitinsäure ist entweder monoklin oder triklin, und die langen Kohlenstoffketten stehen nicht senkrecht auf den Flächen großen Identitätsabstandes. Diese Abstände selbst können daher nicht als direktes Maß für die Länge der Ketten angesehen werden.

Durch Züchtung großer Kristalle aus einer Lösung der Säure konnten intensivere Reflexe mit großem Netzebenenabstand erhalten werden als an Schichten, die durch Erstarrung auf Glas oder Glimmer erhalten wurden. Derartige Einkristalle dürften als Gitter für die Spektroskopie der extremweichen Röntgenstrahlen brauchbar sein.

Geophysical Laboratory und Bureau of Standards,
Mai 1925.

Eingegangen am 25. Mai 1925.

XXX. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy**[1]).

Phosphate, Vanadate, Arsenate und Antimonate dreiwertiger Metalle.

A. Wasserfreie Salze.

Xenotim, YPO_4.

Der Versuch einer Strukturbestimmung von Xenotim ist in diesen Auszügen bereits erwähnt worden (56, 123—124 [1921]). Siehe auch A. Johnsen (Centralbl. f. Min. 1919, 97 i. bes. 104).

Über ein Xenotimvorkommen von Bom Jesus dos Meiras, Brasilien, siehe in dieser Zeitschr. (**54**, 596 [1915]) die Arbeit von H. Arlt und H. Steinmetz.

Ein neues, dem **Xenotim verwandtes Mineral**

beschreibt G. H. Tipper (Rec. Geol. Surv. India **51**, 31—33 [1920]). Es kommt in einem Apatitgestein bei Ara Burru, in der Nähe von Dhalbhumgarh, Manbhumdistrikt, Indien, in braunen Prismen vor; es besitzt Harzglanz und vollkommene Spaltbarkeit. Dichte = 4,55; Härte = 4—5. Eine approximative Analyse ergab: 61,32% seltene Erden (davon etwa 47,6% Yttriumerden, 5,8 Cererden, 6,92 ThO_2), 30,07% P_2O_5. Eine mikroskopische Prüfung weist auf rhombische Symmetrie hin, mit prismatischer Spaltbarkeit von 86° bis 87°. Die Lichtbrechung ist praktisch gleich der des Apatits, die Doppelbrechung stark, ähnlich wie bei Monazit.

Monazit, $CePO_4$.

Kristallographische Verhältnisse: Nach J. Koenigsberger (Abh. Bayer. Ak. Wiss. Math.-phys. Kl. **28**, Abh. 10 1917 und Abh. 12, 1919) zeigen alpine Monazitvorkommen sechs Haupttypen, und zwar:

*H*1: {100}, {101}, {010}; {011}, {111}. *H*2: {100}, {101}, {010}, {120}; {011}, {111}. *H*3: {100}, {101}, $\{\bar{1}01\}$, {011}, {311}; {110}, {010}, $\{\bar{1}11\}$, {111}. *H*4: {100}, {011}, $\{\bar{3}11\}$; {101}, $\{\bar{1}01\}$. *H*5: {100}, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{3}11\}$, {011}; $\{\bar{1}11\}$, {110}, {010}, $\{\bar{2}11\}$. *H*6: {100}, {101}, {011}, $\{\bar{1}01\}$; {010}, {110}, {210}, $\{\bar{3}11\}$, $\{\bar{1}11\}$, {122}, {012}, $\{\bar{1}21\}$, {105} (Danas Aufstellung).

K. Busz (N. J. f. Min. B.Bd. **39**, 482—499 [1914]) untersuchte Monazitkristalle, die sich in den nachgelassenen Sammlungen von E. Hussak vorfanden; sie stammen alle aus den Diamantsanden von Dattas, Diamantina, Provinz Minas Geraes, Brasilien. Die Kristalle sind abgerollt, die Kristallflächen besitzen jedoch meist noch genügenden Glanz, um zu kristallographischen Messungen verwendet werden zu können. Außer den von E. Hussak beobachteten acht Formen: *a*{100}, *b*{010}, *l*{210}, $x\{\bar{1}01\}$, *e*{011} *u*{021}, $v\{\bar{1}11\}$, $z\{\bar{3}11\}$

---

[1]) Mit Beiträgen von F. Ulrich.

bestimmte Verf. noch die folgenden: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $w\{101\}$, $r\{111\}$, $i\{\bar{2}11\}$. Die Ausbildungsweise ist gewöhnlich tafelförmig nach $\{100\}$, wobei die Endungen im wesentlichen von e, u und v gebildet sind; in der Prismenzone tritt neben den beiden Pinakoiden fast immer nur das Prisma $l\{210\}$ auf; $w\{101\}$ fehlt entweder ganz oder ist bloß durch kleine Flächen vertreten. Einen anderen Habitus zeigen Kristalle, bei denen in der Vertikalzone außer den Flächen des Orthopinakoides auch die des Klinopinakoides vorherrschen; es entsteht eine prismatische Gestalt von rechteckigem Querschnitt, deren Kanten von den Flächen des Prismas $l\{210\}$ abgestumpft werden. Die Endigung wird fast nur von den Flächen des Domas $u\{021\}$ und der Pyramide $v\{\bar{1}11\}$ gebildet und hat daher die Form einer ziemlich scharfen Spitze, die am oberen Ende durch kleine Flächen von $e\{011\}$ abgestumpft wird. Zwillinge sind selten. Ein wohlausgebildeter, nach $\{100\}$ tafeliger Kristall, der außer den gewöhnlichen Formen l, e, u, v auch noch große Flächen von $z\{311\}$ zeigte, erwies sich als ein Durchwachsungszwilling mit $\{100\}$ als Zwillingsebene. Winkelmessungen bestätigten die schon von R. Scharizer (diese Zeitschr. **12**, 259 [1887]) und O. Pohl (Tscherm. Mitt. **22**, 476 [1903]) mitgeteilte Beobachtung über häufig wiederkehrende Abweichungen in den Resultaten der Messungswerte gleicher Kanten. Verf. hält es für möglich, daß diese Unregelmäßigkeiten bedingt sind durch einen zonaren Aufbau, den manche Kristalle zu haben scheinen. Aus den zuverlässigsten Messungen wurde das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 0{,}97224:1:0{,}92784$; $\beta = 76^\circ 26' 30''$ berechnet. In der nachstehenden Tabelle sind die wichtigsten der gemessenen Winkel zusammengestellt.

	Gemessen	Berechnet
100 : 001	76° 26′ 30″	76° 26′ 30″
100 : 210	25 4	25 17 39
100 : 110	43 45	43 23 5
100 : 11$\bar{1}$	61 24 30	61 30 16
100 : 111	47 4	48 7 35
100 : 31$\bar{1}$	27 17	26 46 16
100 : 21$\bar{1}$	38 11	38 22 56
100 : 011	79 53 45	79 58 39
100 : 10$\bar{1}$	53 40	53 28 44
100 : 101	39 16 30	39 16 30
001 : $\bar{1}$01	49 40	50 4 46
001 : 101	37 10	37 10
001 : 011	42 3	42 3
010 : 011	47° 58′	47° 57′
010 : 021	29 11	29 0 4
011 : 0$\bar{1}$1	84 6	84 6
021 : 02$\bar{1}$	58 25	58 0 8
011 : $\bar{1}$11	39 11	38 31 5
011 : 111	32 52	31 51 4
11$\bar{1}$: 1$\bar{1}\bar{1}$	73 20	73 25 12
11$\bar{1}$: 21$\bar{1}$	24 19	23 7 20
11$\bar{1}$: 31$\bar{1}$	35 23	34 44
31$\bar{1}$: 3$\bar{1}\bar{1}$	36 13	35 40 50

An gelbbraunen bis kolophoniumbraunen Monazitkristallen von Bom Jesus dos Meiras, Provinz Bahia, Brasilien, beobachtete J. Uhlig (Centralbl. f. Min. 1915, 38—44) die an Monazit häufigen Formen: $v\{\bar{1}11\}$, $a\{100\}$, $w\{101\}$, $z\{\bar{3}11\}$, $e\{011\}$. Die drei erstgenannten sind stets vorhanden, z und e finden sich an manchen Individuen lediglich als schmale Fazetten. Die Kristalle haben ein prismatisches Aussehen, bedingt durch das Vorherrschen von v. Aus den in nachfolgender Tabelle mit Sternchen versehenen Winkelwerten wurde das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 0{,}9693:1:0{,}9154$; $\beta = 76^\circ 6'$ berechnet.

	Gefunden		Gefunden	Berechnet
$v:v'$	*73° 4,5'	$a':x$	27° 20'	26° 54,5'
$a':v$	*61 51	$a:e$	80 1	79 39
$a:v$	*39 20			

Nach (100) ist eine schlechte Spaltbarkeit vorhanden. Spezifisches Gewicht = 5,162, Härte = 5. Die Doppelbrechung ist sehr stark, n = ca. 1,75 bis 1,80. Schwacher Pleochroismus zwischen heller und dunkler gelb ist u. d. M. an kleinen Kristallen deutlich wahrnehmbar. Die Analyse, durch die das Mineral als Monazit identifiziert wurde, ergab die folgenden Werte:

P_2O_5	ThO_2	Ce_2O_3	$(Nd, Pr, La)_2O_3$	Y_2O_3	CaO	Unlösl. in H_2SO_4	H_2O	Summe
29,34	0,05	26,06	39,92	2,78	0,41	0,40	0,54	99,50

Außerdem Spuren von Fe, Mn, Mg. Bemerkenswert ist der geringe Gehalt an ThO_2; weiter ist ungewöhnlich, daß Ce_2O_3 der Menge nach hinter den übrigen Ceriterden beträchtlich zurücksteht. Aus den Resultaten ergibt sich das Verhältnis: $P_2O_5 : (R_2O_3 + \frac{1}{3} CaO) = 0{,}207 : 0{,}211 = 1 : 1{,}02$, entsprechend der Formel $R_2''' P_2O_8$.

Im Trachyttuff von Königswinter fanden K. Busz und M. Waterkamp (Centralbl. f. Min. 1917, 169—172 und Neues Jahrb. B.Bd. 42, 499—546 [1918]) einen monazitführenden Granitauswürfling. Die Behandlung des Gesteines mit Flußsäure ermöglichte die Isolierung der vorzüglich ausgebildeten, hellgelben, durchsichtigen Monazitkriställchen, die im Durchschnitt etwa eine Länge von 0,24 mm und eine Breite von 0,14 mm haben. Sie sind meist nach {100} tafelförmig ausgebildet, nur einzelne Individuen zeigen prismatischen Habitus. Die Auslöschung auf allen Flächen der Prismenzone ist eine gerade. Konstatiert wurden die Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $w\{101\}$. Winkelmessungen ergaben:

	Gefunden	Berechnet[1])
$a:w = (100):(101) =$	39° 20'	39° 16' 30"
$a:x = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	53 30	53 28 44

Außerdem wurde ein Doma beobachtet, das etwa dem Symbol (901) entsprechen würde; es wurde gefunden (100) : (901) = 6° 31' (ber. 6° 17'). An einzelnen Kriställchen treten äußerst kleine Flächen der Pyramiden $r\{111\}$ und $v\{\bar{1}11\}$ auf; ihr Symbol konnte durch Messung des ebenen Winkels, den die Kombinationskante von Pyramidenfläche und {100} mit der b-Achse bildet, bestimmt werden. An einem Kristall wurde Zwillingsbildung nach $a(100)$ konstatiert. Die Dichte des Minerals ist höher als 3,2; die Härte geringer als die des Glases.

Nach J. Schetelig (Mineral. Studien I, Norsk geol. Tidsskrift, 2, No. 9 [1913]) ist der Monazit in den südnorwegischen Granitpegmatitgängen eines der häufigsten Mineralien, die seltene Erden enthalten. Jedoch sind die meisten norwegischen Vorkommnisse etwas zersetzt, die Kristalle haben rauhe, unebene Flächen. Die schönsten vom Verf. untersuchten Kristalle stammen aus einem großen Feldspatbruch beim Hof Mölland in Iveland. Der Monazit findet sich hier vergesellschaftet mit Euxenit und Fergusonit, meist aufgewachsen

1) Aus dem Achsenverhältnis von K. Busz. Siehe S. 558.

auf Tafeln von Muskovit und Biotit oder eingewachsen in großblätterigem Muskovit. Er ist außergewöhnlich frisch, durchscheinend mit gelbbrauner oder rein brauner Farbe und starkem, harzartigem Glanz. Obwohl einzelne Kristalle tadellos ausgebildet waren und schöne, glänzende Flächen zeigten, gelang es Schetelig nicht, ein eindeutiges Achsenverhältnis festzustellen: Es waren die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Winkelwerten meist sehr groß (siehe darüber Busz, S. 558). Verf. glaubt, daß der Grund dafür in einer starken mechanischen Deformation zu suchen ist. Konstatiert wurden folgende Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $q\{230\}$, $w\{101\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $e\{011\}$, $u\{021\}$, $r\{111\}$, $v\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$. Die Form $\{230\}$ ist neu. Drei Ausbildungstypen können unterschieden werden: T. I. breittafelig nach a mit den Kombinationen: 1. *amwxv*, 2. *amwxve*, 3. *amwxveru*(*c*). T. II. tafelig nach a und gleichzeitig etwas gestreckt nach c mit der Kombination: $amvxwn \pm q$. T. III. Prismatisch nach m mit den Kombinationen: 1. *mx*, 2. *mxrwveu*. Zehn Kristalle wurden gemessen. In Tabelle I sind die am schönsten Kristall ausgeführten Messungen angegeben; er zeigt jedoch, wie auch viele andere, eine auffallende Asymmetrie, die am besten in der Verschiedenheit der Winkel $x:v$ und $x:v'$ zu erkennen ist (mechanische Deformation?). Viele Kristalle zeigen auch geknickte, gedrehte und gekrümmte Flächen. Tabelle II enthält die Mittelwerte der Messungen an den übrigen Kristallen. Die berechneten Winkelwerte sind auf das Achsenverhältnis von Dana ($a:b:c = 0{,}9693 : 1 : 0{,}9256$; $\beta = 76^\circ 20' 10''$) bezogen.

Tabelle 1.

		Gemessen	Berechnet
$m:m'$	$110:1\bar{1}0$	86° 32½′	86° 34′
$m:x$	$110:\bar{1}01$	115 8	115 39
$x:w$	$\bar{1}01:101$	87 3¾	87 16½
$x:e$	$\bar{1}01:011$	61 33½	61 24
$x:u$	$\bar{1}01:021$	71 47	71 51½
$x:v$	$\bar{1}01:\bar{1}11$	37 5½	36 39½
$x:v'$	$\bar{1}01:\bar{1}\bar{1}1$	36 43¼	
$x:r$	$\bar{1}01:111$	87 20¼	87 39
$w:e$	$101:011$	53 22½	53 38½
$w:r$	$101:111$	30 6¼	30 20
$e:u$	$011:021$	18 53	18 57½
$e:r$	$011:111$	31 46½	31 51½
$e:v$	$011:\bar{1}11$	38 32½	38 37

Tabelle 2.

		Gemessen	Berechnet
$c:a$	$001:100$	76° 31′	76° 20′
$c:x$	$001:\bar{1}01$	50 6¼	50 9
$c:w$	$001:101$	36 32	37 7½
$c:v$	$001:\bar{1}11$	59 21	59 4
$x:\bar{a}$	$\bar{1}01:\bar{1}00$	53 20	53 31
$x:w$	$\bar{1}01:101$	86 32	87 16½
$a:r$	$100:110$	43 52	43 17

		Gemessen	Berechnet
$a:q$	100 : 230	54° 15′	54° 42½′
$a:n$	100 : 120	61 59	62 21
$n:n'$	120 : $\bar{1}$20	56 40	56 18
$x:r$	$\bar{1}$01 : 111	87 31¾	87 39
$x:v$	$\bar{1}$01 : $\bar{1}$11	36 39	36 39½
$e:r$	011 : 111	31 45½	31 51½
$e:v$	011 : $\bar{1}$11	38 35½	38 37

Zwillingsbildung der südnorwegischen Vorkommen. Die gewöhnlichen Zwillinge nach $a(100)$ sind in Mölland nur selten; sehr verbreitet sind solche Zwillinge in einem Feldspatbruch beim naheliegenden Hof Ljosland; letztere sind nach $\{100\}$ tafelig ausgebildet und zeigen die Kombination *amx*. Am Möllander Vorkommen konstatierte Verf. zwei neue Zwillingsgesetze: 1. Zwillings- und Verwachsungsebene (201) (nur einmal beobachtet). Die Zonen [010] fallen in beiden Individuen genau zusammen. Der Winkel zwischen den Vertikalachsen wurde u. d. M. gemessen; es ist $c_1 : c_2 = 44°$ gemessen, 45° 48′ berechnet. 2. Zwillingsebene = (001) [oder ($\bar{9}$02)]; die Verwachsungsebene ist ($\bar{9}$02), sie steht senkrecht auf (001). Am Reflexionsgoniometer wurde gemessen $c_1 : c_2 = 27° 55'$ (im Mittel); es berechnet sich $c_1 : c_2 = 27° 20'$. Dasselbe Gesetz zeigte ein Zwilling von Råde, Smålene; mit dem Anlegegoniometer wurde für letzteren erhalten $c_1 : c_2 = 29°$; $x_1 : x_2 = 83°$ (berechnet 80° 18′). Außergewöhnlichen kristallographischen Habitus und Zwillingsbildung zeigt ein Monazitvorkommen in einem Feldspatbruch am Hofe Ollestad bei Ueland zwischen Flekkefjord und Ekersund. Es sind nach c gestreckte, bis 5 cm lange Kristalle mit den Kombinationen *abev* und *abmevw*. Sie sind durchgehends verzwillingt und die Zwillinge etwas abweichend von den gewöhnlichen Zwillingen nach (100) entwickelt, indem an dem einen Ende des Zwillings e (und w) am Individuum I und gleichzeitig v am Individuum II in der Weise auftreten, daß e mit v einen einspringenden Winkel bildet. Verf. formuliert das Zwillingsgesetz wie folgt: Zwillingsachse c, Verwachsungsebene (100). Der Monazit von Mölland zeigt eine ausgeprägte Teilbarkeit nach (001) [vielleicht hervorgerufen durch Zwillingslamellen nach (001)], unvollkommene Spaltbarkeit nach (010) und nach (100). Die Dichte wurde an kleinen Kristallen zu 5,24, an durchsichtigen Spaltstücken von dem optisch untersuchten Kristallbruchstück (S. 567) zu 5,31 bestimmt.

In Madagaskar ist nach A. Lacroix (Minéralogie de Madagascar **1**, 344 ff., **2**, 137 [1922], **3**, 303 [1923] und Bull. soc. fr. minéral. **34**, 63—71 [1911], **35**, 82, 182—183, 231—233 [1912], **38**, 126—129, 267 [1915], **41**, 186—198 [1918]) Monazit ein sehr verbreitetes Mineral. Die Großzahl der Vorkommnisse findet sich in Beryll führenden K-Pegmatiten. Lacroix unterscheidet zwei Hauptausbildungstypen: Typus I. In der Vertikalzone treten nur die beiden Formen $\{100\}$ und $\{010\}$ auf. Hauptfundort: Mont Vohambohitra. Die Endbegrenzung bilden die Flächen der Formen $\{11\bar{1}\}$ und $\{021\}$. Die gelblichbraunen, stark glänzenden Kristalle sind nach (001) vollkommen spaltbar; Kristallbruchstücke, die eine Länge von über 6 cm erreichen, haben daher das Aussehen hemimorpher Kristalle. Außerdem wurde leichte Absonderung parallel $\{100\}$ (Perlmutterglanz) und weniger leichte parallel $\{010\}$

konstatiert. Kristalle (matte) vom gleichen Ausbildungstypus fand Lacroix auch in Ampangabe, doch treten hier als Endflächen {101} und {$\bar{4}$03} auf. Typus II kommt häufiger vor. Die Kristalle sind nach {100} mehr oder weniger abgeplattet; in der Vertikalzone tritt noch {110} hinzu und als Endbegrenzung {$\bar{1}$01} oder {101} (zuweilen beide Formen zusammen); fast immer anwesend sind {$\bar{1}$11} und {111}. Hauptfundorte: Ampangabe und Ambatofotsikely. Kristalle vom letzteren Fundort und vom gleichen Typus haben auch L. Duparc, R. Sabot und M. Wunder beschrieben (Bull. soc. fr. minéral. **36**, 5—17 [1913]). Sie konstatierten außer den oben angegebenen Formen an einigen noch die Form {010}, die als sehr schmale Fläche auftritt, und in wenigen Fällen {106}. Nach R. Ch. Sabot (Diss. Genf, 1914) kommt Monazit in Ambatofotsikely in bis zu 6 cm großen, gelblichbraunen, opaken, nach a{100} tafeligen Kristallen vor. Er beobachtete die Formen: {100}, {110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{1}$01}, {101}, {011}, {014}, {041}, {021}, {$\bar{1}$21}, {$\bar{2}$11}, {120}, {010}, {106}. Parallelverwachsungen sind häufig, auch Zwillinge nach (100) kommen vor. Aus Winkelmessungen wurde berechnet $a:b:c = 0{,}9708 : 1 : 0{,}92173$, $\beta = 103^\circ 46'$. Folgende Winkelwerte sind angegeben:

	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
100 : 110	43° 17′	43° 19′	014 : 111	39° 30′	38° 24′
111 : 1$\bar{1}$1	61 00	60 32	014 : $\bar{1}$11	49 30	50 40
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	73 00	73 16	014 : 100	76 00	76 34
100 : 111	47 45	48 3	014 : 110	72 30	71 25
100 : 11$\bar{1}$	61 28	61 41	014 : 101	40 00	38 45
110 : 111	34 20	33 41	021 : 010	29 30	29 11
110 : 11$\bar{1}$	41 50	41 2	021 : 100	83 30	83 21
111 : $\bar{1}$11	70 46	70 16	021 : 111	40 00	39 3
100 : 10$\bar{1}$	52 30	53 47	021 : $\bar{1}$11	39 30	39 25
100 : 106	67 35	67 48	021 : 110	47 00	46 54
$\bar{1}$01 : 111	87 30	87 21	021 : 101	68 30	67 4
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$11	36 30	36 30	021 : $\bar{1}$01	70 30	71 44
$\bar{1}$01 : 010	90 00	90 00	120 : 010	28 11	27 56
106 : 111	39 3	38 50	120 : 111	40 36	40 40
106 : $\bar{1}$11	65 10	65 9	120 : 11$\bar{1}$	41 33	41 28
011 : 010	48 30	48 10	120 : 021	34 00	34 31
041 : 111	47 00	47 51	$\bar{2}$11 : $\bar{1}$00	39 00	38 30
041 : $\bar{1}$11	45 00	44 29	$\bar{2}$11 : $\bar{1}$11	23 30	23 12
041 : 110	44 30	44 59	$\bar{2}$11 : $\bar{1}$10	31 00	30 49
100 : 101	39 23	39 17	$\bar{2}$11 : $\bar{1}$01	34 00	33 43
101 : 111	30 35	30 16	$\bar{1}$21 : $\bar{1}$00	69 30	70 45
101 : $\bar{1}$11	87 30	87 33	$\bar{1}$21 : $\bar{1}$11	19 12	19 27
101 : 110	55 48	55 43	$\bar{1}$21 : 111	65 00	64 55
101 : 010	90 00	90 00			

Nach Sabot zeigen die Kristalle schlechte Spaltbarkeit nach {001} und Teilbarkeit, ebenfalls von geringer Güte, nach {010}, {100}, bisweilen auch nach {110}.

Auch H. Ungemach (Bull. soc. fr. minéral. **39**, 5—38 [1916]) gibt an, daß die überwiegende Mehrzahl der Monazitkristalle von Ambatofotsikely den

von A. Lacroix beschriebenen, nach {100} abgeplatteten Habitus zeigen. Außer {100} werden von ihm folgende Formen für bis zu 5 cm lange Kristalle als konstant bezeichnet: $\{\bar{1}11\}$, {111}, $\{\bar{1}01\}$, {110}; oft treten hinzu {101} und {120}, seltener {011}. Ein Kristall zeigte die Kombination: {100}, {110}, {111}, $\{\bar{1}11\}$, {011}, $\{\bar{1}01\}$, {121}, {021}, {122}. Für die neue Form {122} erhielt Verf.: (122) : (011) = 17° 45′ (berechnet 18° 7′). Die Kristalle sind oft nach (100) verzwillingt. Eine Absonderung nach der Basis wurde nicht beobachtet, wohl aber eine unterbrochene Spaltbarkeit nach {100}. Kristalle, die größer als 5 cm sind, kommen selten vor; sie unterscheiden sich in ihrem Habitus von den kleineren durch das Vorherrschen von {110} und die Anwesenheit der Basis, die öfters stark entwickelt ist. Deutlich ausgeprägt ist die Spaltbarkeit nach *a* und die Absonderung nach *c*, die durch Zwillingsbildung nach *c* bedingt ist. Weitere Formen sind: {111}, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}01\}$, {101} und {121}, außerdem schmale aber deutliche Flächen von $\{\bar{1}12\}$ und $\{\bar{1}13\}$; die letzte Form ist neu. Mit dem Anlegegoniometer wurde erhalten: $(001):(\bar{1}12) = 144°$, $(001):(\bar{1}13) = 155°$. In Glimmer eingewachsene Kristalle sind bisweilen gestreckt parallel zur Kante (100) : (111) [Lacroix] oder parallel zur Kante $(100):(0\bar{2}1)$ [Sabot]; an ihnen ist ein Teil der Flächen parallel der Streckung nicht ausgebildet. Kristalle vom Typus II finden sich auch im Gebiet von Ambohibe, in Tsaramanga, im Sahatanytal, in Betafo, Ampatrana, in den Beryllagerstätten von Ankazobe; an letzterem Fundort fand Lacroix bis zu 600 g wiegende Kristalle.

Einige Kristalle aus dem Gebiet von Mont Vohambohitra zeigten eine ganz andere Ausbildung; so beschreibt Lacroix einen rotbraunen, glänzenden Kristall, der außer den gewöhnlichen Formen: {110}, {100}, {111}, $\{\bar{1}01\}$, {101}, {011} noch eine Pyramide $\{\bar{3}11\}$ aufweist und sich dadurch auszeichnet, daß vom Prisma {110} nur die zwei Flächen $(\bar{1}\bar{1}0)$ und $(\bar{1}10)$ entwickelt sind, vom Pinakoid *a* die Fläche (100) groß ausgebildet, $(\bar{1}00)$ dagegen nur als schmale Fazette anwesend ist; der Kristall hat hierdurch einen nahezu dreieckigen Querschnitt und ein in bezug auf die *a*-Achse hemimorphes Aussehen. Einen weiteren, selten vorkommenden kristallographischen Typus bilden nach der *b*-Achse gestreckte Kristalle. Ein Kristall von diesem Habitus aus Syenitpegmatit von Ambahy zeigte {001}, {101}, $\{\bar{1}01\}$, {010} und kleine Fazetten von {012}, {011}, {021}, $\{\bar{1}11\}$. Er hat das Aussehen der Binnentaler Turneritkristalle. Seine Dichte beträgt 5,04. Ebenfalls nach der *b*-Achse gestreckt sind kleine Monazitkriställchen in kontaktmetamorphen imerinitführenden Kalken bei Ambatoarina und goldgelbe, durchsichtige, 1 mm erreichende Individuen aus Pegmatitadern (vom gleichen Fundort), die Calcit, Coelestin, Ambatoarinit, Quarz, Mikroklin und Albit führen. An diesen Monazitkriställchen wurden folgende Formen beobachtet: stark entwickelt {101}, $\{\bar{1}01\}$, {011}, $\{\bar{1}11\}$, reduziert {100}, {110}, {010}, $\{\bar{2}11\}$. Zitronengelbe, abgerollte Monazitkörner fand A. Lacroix in den Alluvionen des Flusses Saka; sehr verbreitet scheinen solche Körner in den goldführenden Alluvionen im Osten und Süden von Madagaskar zu sein.

Von madagassischen Monazitvorkommen sind folgende Analysen publiziert worden: a) hellgelber, frischer Monazit von Miandrarivo, analysiert von Pisani in Lacroix; b) schokoladebrauner Monazit von Ambatofotsikely, analysiert von Wunder; c) Monazit aus imerinitführendem Kalkstein von Ambatoarina, analysiert von Pisani.

	a	b	c
P_2O_5	27,45	25,90	39,18
ThO_2	9,15	11,23	1,05
SiO_2	—	2,87	—
ZrO_2	—	0,11	—
Ta_2O_5	—	0,24	—
Ce_2O_3	31,85	26,95	30,51
$(La, Di)_2O_3$	27,90	32,60	27,80
$(Y, Er)_2O_3$	2,93	0,30	—
Al_2O_3	0,21	0,15	—
Fe_2O_3	0,42	0,60	0,92
CaO	—	Sp.	0,46
Glühverlust	0,74	0,56	0,47
Summe	100,65	101,51	100,37
Dichte	5,11	5,2735	5,25

Der Monazit aus dem Kalkstein von Ambatoarina zeichnet sich durch seinen geringen ThO_2-Gehalt aus. Von Arsandaux ausgeführte Partialanalysen ergaben für Monazit aus den Alluvionen von Saka einen mittleren ThO_2-Gehalt von 9 bis 10%.

Auf Veranlassung von A. Lacroix wurden von Orcel an Monazitkristallen aus den Pegmatiten von Madagaskar Messungen der Radioaktivität ausgeführt. Nach der in diesen Auszügen (**61**, 348 [1925]) angegebenen Methode wurden folgende Werte erhalten[1]):

Fundort		ThO_2 nach Raoult
Ampangabe	0,37	15,38
Ambatofotsikely	0,17	6,72
Betroka	0,17	
Tsarasaotra	0,17	
Ankazotsifantrata	0,15	
Tsarahafatra	0,14	
Mont Vohitrambo	0,12	
Betafo	0,10	
Tsarasaotra	0,10	4,21
Tsaratanana	0,08	
Vazozo bei Miakanjovato	0,08	
Befanamo	0,07	
Nord-Ambalamafana	0,06	
Soarano	0,02	

Monazit von Morarano (70 km nordwestlich von Tananarive) und von Madiomby ist nicht radioaktiv.

H. Buttgenbach (Ann. soc. géol. de Belgique, annexe au **40**, 60—66 [1913] und ebenda **46**, B. 229—234 [1923]) fand in den Konzentraten der Waschsande verschiedener Flüsse in Belgisch-Kongo Monazitkörner. Meist sind sie abgerundet, die Flächen korrodiert, die Kanten gekrümmt. Die Kristalle aus dem Flusse Kalasangashi (Lulua) zeigen gewöhnlich die Kombination: $v\{\bar{1}11\}$, $w\{101\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\pm r\{111\}$, wobei die eine Fläche von $\{100\}$ stärker entwickelt ist als die andere. An einem Kristallbruchstück

1) Die Zahlen sind in diesen Auszügen (loc. cit.) erklärt.

wurde die Kombination $w(101)$, $x(10\bar{1})$, $e\{011\}$, $a\{100\}$, $l\{210\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$ festgestellt und an einem vollständig entwickelten Kristall: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $w\{101\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $e\{011\}$, $v\{\bar{1}11\}$. Die besten Resultate der an verschiedenen Exemplaren ausgeführten Winkelmessungen sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben. Den berechneten Werten ist das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}969328 : 1 : 0{,}92557$; $\beta = 76^\circ 20' 10{,}6''$ zugrunde gelegt.

	Gemessen	Berechnet		Gemessen	Berechnet
$m:a$	43° 28′	43° 17′ 10″	$w:v$	91° 55′	92° 11′ 5″
$a:w$	39 10	39 12 30	$r:r'$	60 36	60 39 45
$a:x$	53 40	53 50 55	$v:v'$	73 30	73 18 37
$a:e$	79 56	79 53 3	$a:l$	26 00	25 13 5
$a:v$	61 30	61 30 32	$w:e$	53 34	53 38 36
$a:r$	48 22	48 1 33			

Ein wohl ausgebildeter Kristall aus dem Flusse Luisi zeigte die Kombination: a, m, $n\{120\}$, b, w, x, v, e, $u\{021\}$. Er konnte gemessen werden, die erhaltenen Resultate sind:

	Berechnet	Gemessen		Berechnet	Gemessen
$a:m$	43° 17′	43° 14′	$a:x$	53° 31′	53° 42′
$a:n$	62 21	61 50	$b:e$	48 2	48 00
$v:v'$	73 19	73 6	$b:u$	29 4½	29 16
$a:w$	39 12½	39 00	$a:v$	61 30½	61 36

Kristalle aus dem Flusse Lukulu sind stark abgerundet; an einem Exemplar wurde die Kombination $\{110\}$ mit $\{\bar{1}11\}$ konstatiert.

C. Anderson (Records of the Australian Museum **13**, 1—31 [1920 bis 1923]) hat ein Kristallbruchstück des Monazitvorkommens von Dingo Creek, Torrington, N.-S.-Wales, gemessen. Es zeigte die Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $l\{210\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $g\{012\}$, $e\{011\}$, $u\{021\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $i\{\bar{2}11\}$, $v\{\bar{1}11\}$, $d\{\bar{1}12\}$. Die Resultate der Messungen lauten:

		Gemessen		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
c	001	89° 50′	13° 34′	90° 0′	13° 40′
b	010	0 4	83 53	0 0	90 0
a	100	89 58	89 37	90 0	90 0
l	210	64 48	90 7	64 47	90 0
m	110	46 35	89 58	46 43	90 0
n	120	27 54	90 0	27 58	90 0
g	012	27 10	28 34	27 43	27 36
e	011	14 36	43 35	14 43	43 44
u	021	7 23	61 43	7 29	61 49
x	$\bar{1}01$	$\overline{89}$ 42	36 30	$\overline{90}$ 0	36 29
i	$\bar{2}11$	$\overline{61}$ 40	62 9	$\overline{61}$ 45	62 55
v	$\bar{1}11$	$\overline{38}$ 31	49 48	$\overline{38}$ 37	49 50
d	$\bar{1}12$	$\overline{28}$ 15	27 50	$\overline{28}$ 12	27 42

Nach E. T. Wherry (Amer. Min. **4**, 123—124 [1919]) sind in Pensylvanien zwei Fundorte von Monazit bekannt, nämlich Morganstation, Delaware County und ein Steinbruch bei Boothwyn. Braune, mehr oder weniger durchsichtige, 1 bis 3 cm lange, in einigen alten Sammlungen als Sphen

von Boothwyn bezeichnete Kristalle erwiesen sich als Monazit. Der Habitus der Kristalle ist prismatisch bis tafelig nach $a\{100\}$; vorherrschend sind außer a noch $x\{\bar{1}01\}$ und $m\{110\}$, klein ausgebildet $b\{010\}$, $e\{011\}$, $v\{\bar{1}11\}$ und $w\{101\}$. Auch einige Zwillinge nach a wurden beobachtet.

A. Kirillow (Über Monazit und Zirkon aus Glacialgeschieben des Moskauer Gouv. Vernadsky-Festschrift. Moskau 1914, 123—128) fand kleine Monazitkriställchen eingeschlossen im Feldspat, seltener in Biotit eines Granitgeschiebes am Ufer der Moskwa. Durch Winkelmessungen wurden folgende Formen festgestellt: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ (gewöhnlich als Spaltform), $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{2}12\}$, vorherrschend entweder $\{100\}$ oder $\{\bar{1}11\}$. Die Flächen sind meist matt und verbogen. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$, weniger gute nach $\{100\}$.

3 bis 4 cm große Monazitknollen, eingebettet in Feldspat, Quarz und Aquamarin der Aquamarinader vom Berge Posypnaya, West-Altai, zeigen die Formen axv und haben einen Achsenwinkel $2V = 13^\circ 56'$ (Na). 2 bis $2\frac{1}{2}$ cm große Kristalle aus Turmalinadern am Großen Tigerek, West-Altai sind von tafeligem oder pyramidalem Habitus, die ersteren mit $awxmes$, b(?) und c(?). (P. P. Pilipenko, Mineralogie des westl. Altai. Bull. Imp. Tomsk Univ. 1915 Nr. 63).

Über ein Monazitvorkommen von Bom Jesus dos Meiras, Brasilien, siehe in dieser Zeitschr. 54, 96—97 (1915) die Arbeit von H. Arlt und H. Steinmetz.

Aus allen diesen neueren kristallographischen Untersuchungen geht hervor, daß folgende acht Formen die Hauptformen des Monazites sind: $\{100\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{111\}$. Relativ häufig sind noch: $\{\bar{3}11\}$, $\{120\}$, $\{021\}$, $\{\bar{2}11\}$, $\{210\}$, bereits seltener $\{001\}$.

Optische Verhältnisse: Die von K. Busz (siehe S. 557) untersuchten Monazitkristalle aus den Diamantsanden von Dattas zeichneten sich durch hohen Grad von Durchsichtigkeit aus und waren deshalb zu optischen Untersuchungen gut geeignet. Ihre Farbe ist honiggelb bis dunkelorangegelb, zuweilen ins Himbeerrote übergehend. Dickere Platten zeigen schwachen aber deutlichen Pleochroismus, der sich zwischen orangegelben und orangeroten Farbentönen bewegt. Die Werte, die Verf. für die optischen Konstanten erhielt, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

λ	n_α	n_β	n_γ	$2V$ aus $2E$ u. n_β	$2V$ aus $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$
rot = 6200	1,78659	1,78771	1,84163	15° 40′ 44″	16° 45′ 54″
gelb = 5780	1,79024	1,79123	1,84412	15 33 36	15 54 26
grün = 5462	1,79374	1,79468	1,84706	15 29 52	15 36 24
blau = 4358	1,80832	1,80927	1,86692	15 18 20	14 58 40

Das Mineral ist optisch positiv. Die erste Mittellinie n_γ bildet mit der Vertikalachse folgende Winkel im stumpfen $\measuredangle \beta$: $3^\circ 52'$ (rot), $3^\circ 38'$ (gelb), $3^\circ 27'$ (grün), $3^\circ 2'$ (blau).

Untersuchungen der Absorptionsspektren des Monazitvorkommens von Dattas ergaben folgende Resultate. Bei Beleuchtung mit einer Nernstlampe werden über Blau hinaus, ungefähr von einer Wellenlänge von $4500\,\mu\mu$ ab, alle Strahlen absorbiert; im Gelb traten vier Streifen auf, entsprechend $\lambda = 5807$, 5788, 5756 und $5717\,\mu\mu$, im Grün zwei Streifen (bei 5220 und $5202\,\mu\mu$), sodann ein verwaschener beim Übergang in Blau, und endlich mehrere schwache und ein sehr dunkler im Blau. Versuche im polarisierten

Licht zeigten, daß die Lage der Streifen von der Schwingungsrichtung des durchgehenden Lichtes abhängig ist. Beim Einschalten eines Nicols in den Gang der Lichtstrahlen derart, daß der Hauptschnitt des Prismas parallel der ersten, bzw. der zweiten Mittellinie verläuft, löst sich, wie die der Arbeit beigefügten photographischen Aufnahmen zeigen, ein jeder der im gewöhnlichen Licht erhaltenen Streifen in mehrere Streifen auf, wobei die beiden bei verschiedener Stellung des Nicols erhaltenen Aufnahmen einander insofern ergänzen, daß den Zwischenräumen des einen Spektrums dunkle Streifen des zweiten Spektrums entsprechen. Soweit es sich erkennen ließ, gehören alle auftretenden Banden dem Spektrum des Neodyms an.

Das oben beschriebene Monazitvorkommen von Mölland (siehe S. 559) wurde von J. Schetelig auch optisch untersucht; es wurden teils ausgesucht frische, durchscheinende Kristalle, teils ein vollkommen frisches Kristallbruchstück mit vorzüglicher Teilbarkeit nach {001} dazu verwendet. Die erhaltenen Werte gibt nachstehende Tabelle an.

	n_α	n_γ	$2V_\gamma$
Li	1,7882	1,8388	
Na	1,7938	1,8452	12° 42′ (± 15′)
Tl	1,7997	1,8522	
Sr	1,8144	1,8658	

Das Mineral ist optisch positiv; die Achsenebene steht senkrecht auf {010}, sie bildet mit der Basis einen Winkel von 79° 26′. Die Auslöschungsschiefe beträgt 2° 55′ im stumpfen Winkel β. Eine chemische Analyse ist an diesem Vorkommen nicht ausgeführt worden, doch wurde der Thoriumgehalt mittels einer Radioaktivitätsmessung nach der Methode von V. M. Goldschmidt (diese Zeitschr. 44, S. 545) annähernd bestimmt. Es wurde gefunden $R_{Min} = 0{,}022$[1]), dem entspricht 1,1% *Th* (oder 0,3% *U*), ein auffallend niedriger Wert. (Nach den Analysen von C. W. Blomstrand [Geol. För. Förh. 9, 160] enthalten die norwegischen Monazite von 3,81 bis 11,57% ThO_2). Zum Vergleich hat Verf. die Radioaktivität eines Monazites von einem andern Feldspatbruch in Iveland (beim Hofe Eptevand) gemessen; er erhielt: $R_{Min} = 0{,}22$, dem entspricht 8,3% *Th*, ein Wert, der vielleicht etwas zu hoch ist, da dieser Monazit einen nicht geringen Urangehalt zu besitzen scheint.

An dem Monazitvorkommen aus den Pegmatiten von Madagaskar bestimmte Sabot (siehe S. 562) folgende optischen Eigenschaften: Bräunlichgelbe, stellenweise rotbraune Dünnschliffe zeigen schwachen Pleochroismus mit $n_\gamma = n_\alpha < n_\beta$. Die Achsenebene steht senkrecht auf (010). Die spitze Mittellinie n_γ bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von 10° im stumpfen Winkel β. Die Mittelwerte der Brechungsindizes sind:

	n_α	n_β	n_γ	$2V$[2])
Li	1,79460	1,79501	1,84308	10° 47′ 40″
Na	1,80036	1,80081	1,84939	10 54 40
Tl	1,80036	1,80603	1,85548	11 13 50

In konvergentem Licht ist schwache horizontale Dispersion wahrnehmbar. Das Absorptionsspektrum zeigt mehrere Banden von Didym.

---

1) R_{Min} ist die Radioaktivität des Minerals verglichen mit reinem U_3O_8 als Einheit.
2) Berechnet aus $2E$ und n_β.

Chemische Verhältnisse: Außer den oben angeführten Monazitanalysen (S. 559 und 564) liegt noch eine Reihe weiterer, in neueren Arbeiten publizierten vor.

S. Kusnezow (Zur Mineralogie Transbaikaliens, Bull. Ac. sc. St. Petersbourg [1912] 361—366) gibt die von J. Bjeloussow an Monazit aus dem Schlich der Kamenskaja-Goldseife (25 Werst südlich Nertschinsk) ermittelte Zusammensetzung an zu: $P_2O_5 = 27{,}50$, $Ce_2O_3 = 27{,}10$, $La_2O_3 = 30{,}80$; $Di_2O_3 = 2{,}00$, $ThO_2 = 8{,}20$, $Y_2O_3 + Er_2O_3 = 2{,}50$, $SiO_2 = 1{,}65$, $H_2O = 0{,}75$, Summe 100,50.

Die beiden nachstehenden Analysen sind von Y. Shibata und K. Kimura (The chemical investigation of Japanese minerals containing rarer elements. Japanese Journ. of Chemistry, 2, 1—6 und 13—20 [1923]) ausgeführt worden an: (I) Monazitsand, isoliert aus radioaktivem Alluvialsand von Naegi, Provinz Mino. Das Analysenmaterial bestand, wie eine mikroskopische Prüfung dartat, aus gelben Mineralien, tetragonalen roten (Thorit?), sodann schwarzen und auch farblosen. Die analytischen Resultate zeigen, daß es zirka 70% Monazit enthielt. (II) Monazit von Ishikawa, Provinz Iwaki. Schöne, klare Kristalle von monokliner Symmetrie, bräunlich gelber Farbe, der Dichte = 5,17 und Härte um 5.

	I[1])	II[2])
MgO	nicht bestimmt	0,27
CaO		0,52
Fe_2O_3		0,66
Al_2O_3		0,80
Ce_2O_3	19,44	21,08
$(La, Nd)_2O_3$ usw.	19,70	31,27
Y_2O_3 usw.	3,54	3,53
SiO_2	10,81	2,98
ThO_2	8,52	11,08
P_2O_5	20,42	27,52
UO_3	—	0,42
H_2O	—	0,56
Glühverlust —	0,69	—
» +	1,64	+
		100,69%

Eine Anzahl von Monazitanalysen hat S. J. Johnstone veröffentlicht (Journ. soc. of chem. Ind. 33, 1914). Sie seien hier nach C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie 3, 552—554 (1918) wiedergegeben.

Monazit aus Indien.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
(CaO)	0,20	0,13	—	0,45	0,85	0,41	0,10
Al_2O_3	0,17	0,12	0,61	0,17	0,70	0,17	0,29
Fe_2O_3	1,50	1,09	1,27	0,87	1,09	0,81	1,13
Y_2O_3 usw.	0,46	0,62	2,54	3,93	1,46	2,14	0,94

1) Auch Spuren von *Ti*, *Nb*, *Ta* und *Zr* wurden gefunden.

2) In einigen Proben wurden Spuren von *Zr*, *Ti* und *Sn* nachgewiesen, in andern wieder konnte kein Uran entdeckt werden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
La_2O_3 usw.	28,00	61,11	29,59	29,59	30,06	30,13	21,63
Ce_2O_3	31,90		27,51	27,15	26,71	27,37	20,65
SiO_2	0,90	1,00	1,78	1,67	2,47	1,03	6,09
ThO_2	10,22	8,65	9,75	9,49	10,75	10,29	28,20
P_2O_5	26,82	26,50	26,12	26,12	24,61	27,67	20,20
Glühverl.	0,46	0,45	0,59	0,48	0,93	0,20	—
Dichte	—	—	5,20	5,25	—	5,23	5,47

1. und 2. von Travancore. 3. von Aninkanda, Morawak Korle. 4. von Muladiwanella Durayakanda, Gilimale. 5. Sand von Niriella ganga. 6. und 7. von Ratnapura.

Monazit von den Malayenstaaten aus Nyassaland (Afrika).

	8.	9.	10.	11.	12.
(CaO)	0,61	0,33	0,17	0,29	0,32
Al_2O_3	2,78	0,03	0,07	1,13	0,20
Fe_2O_3	0,84	0,65	0,64		1,10
Y_2O_3 usw.	2,80	0,91	2,40	2,82	1,50
La_2O_3 usw.	32,72	32,53	64,05	60,00	26,91
Ce_2O_3	25,46	33,74			32,52
SiO_2	0,92	1,45	1,08	2,20	1,66
ThO_2	8,38	3,40	3,53	9,41	7,10
P_2O_5	23,92	26,58	27,87	23,71	28,16
Glühverl.	1,28	0,94	0,52	0,94	0,25

8. von Pahang. 9. von Puchong Babi, Kenringfluß (Perak). 10. von Kulim (Kodah). 11. von Kelantan. 12. Sand von Namalundo Hill bei Chiromo.

Monazit

	von Nord-Nigeria						aus Brasilien.	
	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
(CaO)	0,15	0,21	0,17	0,16	0,19	0,10	0,21	0,30
Al_2O_3	0,35	0,10	0,20	0,10	—	0,05	0,10	0,08
Fe_2O_3	3,00	1,20	0,81	1,50	1,80	0,75	0,97	1,50
Y_2O_3 usw.	2,74	0,39	1,43	1,33	1,29	2,00	0,80	0,70
La_2O_3 usw.	30,02	30,00	28,80	29,60	29,83	29,20	62,12	61,40
Ce_2O_3	30,72	36,53	30,50	30,38	34,58	31,40		
SiO_2	1,20	0,63	1,79	0,85	0,73	0,82	0,75	0,64
ThO_2	5,00	3,20	8,00	6,19	2,30	5,50	6,06	6,50
P_2O_5	26,29	28,29	28,16	29,70	29,71	29,92	28,50	28,46
Glühverl.	0,25	0,20	0,21	0,33	0,21	0,44	0,38	0,64

13. von Ekole. 14. von Kadera (Zentral-Provinz). 15. vom Jarawafluß, Naraguta. 16. vom Ibobotostrom, Nsan Oban. 17. zwischen Ibobotostrom und Ebarafluß. 18. vom Ebarafluß. 19. von Espiritu Santo. 20. von Alobaca (Bahia).

M. Baltuch und G. Weißenberger (Zeitschr. anorg. Chemie 88, 88—102 [1914]) haben nach einem von ihnen ausgearbeiteten Verfahren brasilianischen Monazitsand in seine Bestandteile zerlegt und seine quantitative Zusammensetzung wie folgt festgestellt:

100 g Sand enthalten 74,95 g Monazit, 12,36 g Ilmenit, 8,84 g Zirkon, etwa 3,02 g Quarz, 0,47 g Magnetit und etwa 0,29 g Feldspat.

Der Monazit bildet runde, abgeschliffene Körner von goldgelber Farbe. U. d. M. sind Einschlüsse und rotbraune Flecke von Eisenoxyd sichtbar. Eine chemische Analyse ergab:

Seltene Erden	62,34%	SiO_2	1,49%
P_2O_5	29,10	Fe_2O_3	0,87
ThO_2	6,36		

Es wurde der Radium- und Thoriumgehalt der Bestandteile des Sandes ermittelt. Nachstehende Zahlen beziehen sich auf 1 g Sand.

Material	*Ra*-Gehalt in g	*Th*-Gehalt in g	Verhältn. *Th*:*Ra*
Monazit	$2,05 \times 10^{-10}$	$5,59 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^{8}$
Zirkon	$8,91 \times 10^{-11}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{6}$
Magnetit	$3,28 \times 10^{-11}$	$4,87 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{6}$
Ilmenit	$2,91 \times 10^{-11}$	$3,25 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{7}$
Feldspat	$7,72 \times 10^{-13}$	$1,50 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{6}$
Quarz	$5,49 \times 10^{-13}$	$1,17 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{6}$

Der Urangehalt wurde für Monazit an zwei Proben analytisch zu 0,062 und 0,065% bestimmt. Für das Verhältnis von Radium zu Uran erhält man daraus als Mittel $3,22 \times 10^{-7}$.

Den einzelnen Bestandteilen des Sandes kommt, bezogen auf 1 g derselben, folgender Anteil an der Gesamtaktivität des Sandes zu:

Material	Radium in g	Thorium in g
Monazit	$1,54 \times 10^{-10}$	$4,19 \times 10^{-2}$
Zirkon	$7,88 \times 10^{-12}$	$1,19 \times 10^{-5}$
Ilmenit	$3,60 \times 10^{-12}$	$4,02 \times 10^{-5}$
Magnetit	$1,54 \times 10^{-13}$	$2,29 \times 10^{-7}$
Quarz	$1,66 \times 10^{-14}$	$3,53 \times 10^{-8}$
Feldspat	$2,24 \times 10^{-15}$	$4,39 \times 10^{-9}$

Über Thoriumgehalt in Monazitvorkommnissen von Madagaskar siehe S. 564, von Mölland S. 567.

H. N. McCoy und L. M. Henderson (Journ. American Chem. soc. **40**, 1316—1326 [1918]) bestimmten das Verhältnis von Mesothorium zu Thorium für indischen Monazitsand zu $0,507 \cdot 10^{-7}$, für brasilianischen zu $0,484 \cdot 10^{-7}$.

Wie bekannt, haben sich viele Forscher mit der Frage beschäftigt, in welcher Form das Thorium im Monazit vorhanden ist, ob mechanische Beimengung vorliegt, oder feste Lösung, ob das Thorium im Monazit an SiO_2 oder an Phosphorsäure gebunden ist. Nach C. Doelter (Handbuch der Mineralch. **3**, 557 [1918]) dürfte es sich wohl um feste Lösungen handeln, wobei das Cerphosphat imstande sein dürfte, sowohl mit Thoriumphosphat als auch mit Thoriumsilikat und vielleicht auch mit SiO_2, Ce_2O_3 und ThO_2 feste Lösungen zu bilden und kleinere Mengen dieser Bestandteile aufzunehmen; die Ansicht einer rein mechanischen Beimengung von ThO_2 oder eines Thoriumsilikats oder Thorits ist nach Doelter nicht haltbar.

Pucherit, $BiVO_4$.

E. V. Shannon (Proceed. of the Nation. Museum 62, art. 9 [1923]) untersuchte ein Handstück aus einer verwitterten Pegmatitader von Sao Jose de Bryauba, Minas Geraes, Brasilien, das im wesentlichen aus einer blaßgelben, erdigen Masse von Bismutit bestand, stellenweise überdeckt von kleinen Pucheritkristallen in Form einer dunkelbraunen Kruste. Ein Kriställchen wurde gemessen und folgende Formen festgestellt[1]): $c\{001\}$ und $e\{121\}$ (beide vorherrschend), ferner $x\{021\}$ und $k\{122\}$; die letztgenannte Form ist neu für Pucherit. Die gemessenen und berechneten Winkelwerte sind[1]):

	Gemessen		Berechnet	
	φ	ϱ	φ	ϱ
$c(001)$	—	0° 00′	—	0° 00′
$x(021)$	0° 00′	66 49	0° 00′	66 49
$e(121)$	43 14	72 40	43 11	72 40
$k(122)$	43 34	58 49	43 11	58 01

Pisekit, ein neues radioaktives Mineral oder eine Pseudomorphose.

A. Krejči (Časopis Min. Geol. Prague, 1923 I, 2—5) entdeckte in den Beryll-führenden Pegmatiten von Pisek in Böhmen ein schwarzes oder auch gelbliches Mineral, das gewöhnlich in faserig-lamellaren Aggregaten auftritt. Die wenigen Kristallfragmente, die gefunden wurden, sind von prismatischem Habitus in Richtung der b-Achse; sie zeigen die Formen des Monazits: a, c, m, w, x (Danas Buchstaben). Härte = 5,5—6, Dichte = 4,032. Das Mineral ist optisch isotrop, stark radioaktiv. Nach einer von J. S. Štěrba-Böhm ausgeführten qualitativen Analyse enthält es Nb, Ta, Ti, U, seltene Erden der Ce- und Y-Gruppen, eine beträchtliche Menge von Yb, Th und Spuren von Sn; außerdem Si, Al, K, Ca, Mg, welche wohl in Form von beigemengten Silikaten vorhanden sind. Aus dem morphologischen Charakter und der chemischen Zusammensetzung schließt Verf., daß das neue Mineral, dem er den Namen Pisekit gibt, entweder mit Monazit isomorph ist oder die Pseudomorphose eines kubischen oder amorphen Minerals nach Monazit darstellt. B. Ježek (ebenda, S. 69—70) erhielt zwei Lauediagramme von Pisekit, sie zeigen weder Flecken, noch Asterismus. Pisekit kann folglich kein homogenes kubisches Mineral sein, es ist entweder amorphes Material oder ein Aggregat winziger Kristalle.

B. Wasserhaltige Salze dreiwertiger Metalle.

Weinschenkit, $(Y, Er,$ usw.$)PO_4 . 2\,H_2O$.

Dieses neue Mineral ist dadurch äußerst interessant, daß es seltene Erden als Hauptbestandteile enthält. Es wurde von H. Laubmann (Geognost. Jahreshefte 35, 193—204 [1922]) in der Grube Nitzelbuch bei Auerbach entdeckt, auf Kluftwänden und in Kavernen des bröckligen, unedlen Brauneisenerzes und wurde bisher für Wavellit gehalten. Es tritt auf entweder in büschelförmigen, scharf ausgebildeten, farblosen, seidenglänzenden Nädelchen oder

1) Aufstellung nach Websky (1872) mit $a:b:c = 0{,}5327:1:1{,}1678$; Goldschmidt (Winkeltabellen).

in Form feinfilziger, kugeliger, weißer Aggregate, einzeln verstreut oder als zusammenhängender Überzug auf dem Erze.

Steinmetz gelang es die Prismenzone der feinen Nädelchen auf dem Goniometer auszumessen und die Neigung der schiefen Endfläche unter dem Mikroskop zu bestimmen. Weinschenkit kristallisiert monoklin prismatisch mit $a : b = 0,969 : 1$ und $\beta = 133^\circ$. Alle Nädelchen zeigen ein- und dieselbe Ausbildung, nämlich: in der Prismenzone ist $b\{010\}$ vorherrschend, $a\{100\}$ schmäler als $m\{110\}$, oft auch fehlend; an dem einen ausgebildeten Ende sind die Nädelchen von $c\{001\}$ begrenzt.

$$b : m = 54^\circ 40'; \; a : c = 47^\circ.$$

An den abgebrochenen Kristallenden beobachtet man eine nicht sehr vollkommene Spaltbarkeit, deren Durchschnitt durch die Symmetrieebene 67° nach vorn gegen die c-Achse geneigt ist; in der Längsrichtung scheint noch eine zweite Spaltbarkeit vorhanden zu sein. Die Lichtbrechung liegt zwischen 1,58 und 1,63. Der Charakter der Hauptzone ist positiv, der Achsenwinkel mittelgroß. Die Auslöschungsschiefe auf der Symmetrieebene besitzt gegen die kristallographische c-Achse eine Neigung von etwa 28° nach vorn, entsprechend der Lage der optischen Achsenebene. $n_\alpha = b =$ zweite Bisektrix. Im Gegensatz zu Wavellit ist das Phosphat in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure besonders in der Wärme leicht und vollständig löslich und wird von Alkalilauge nicht aufgeschlossen. Nach F. Henrich (Ber. Deutsch. chem. Ges. 55, 3013—3021 [1922] und Zeitschr. für Edel-Erden und Erze 2, 181 [1921]) hat Weinschenkit folgende chemische Zusammensetzung:

Edelerden	P_2O_5	Fe_2O_3	Säureunlösl.	Glühverl.	Summe
52,47	30,20	0,24	0,38	16,42	99,71%

Außer den Hauptbestandteilen Y_2O_3 und Er_2O_3, die nach den bisherigen, allerdings noch unzulänglichen Feststellungen im Mineral im ungefähren Verhältnis von 78,83% Y_2O_3 zu 21,27% Er_2O_3 enthalten sind, ergaben sich noch Anzeichen für die Anwesenheit von Terbium.

$CePO_4 . 2H_2O$.

Synthetisch kann diese Verbindung durch Einwirkung von Natriumphosphat auf Cernitrat erhalten werden. Ein Präparat von Kahlbaum zeigte nach F. Zambonini (Rivista di Mineral. e Cristall. Italiana, 34, 3—185 [1916] und Bull. soc. fr. de minéral. 38, 206—264 [1915]) kleine, öfters abgeplattete und gestreckte Kriställchen. An einigen Täfelchen bestimmte Verf. die Kantenwinkel zu 64° und 116°. Eine Auslöschungsrichtung ist zur langen Kante um 24° geneigt im ebenen Winkel von 116°. Der optische Achsenwinkel ist groß. Wahrscheinlich sind die Kristalle von monokliner Symmetrie.

Variscit (= Peganit = Lucinit) und **Metavariscit**, $Al_2O_3 . P_2O_5 . 4H_2O$.

E. S. Larsen und W. T. Schaller (Amer. Miner. 10, 23—28 [1925]) untersuchten eine größere Anzahl der oben genannten Mineralien und kamen zu den Schlußfolgerungen:

Alle bisher beschriebenen Mineralien von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . P_2O_5 . 4H_2O$ mit Ausnahme des von W. T. Schaller beschriebenen (»Crystallized variscite from Utah«, Mineralog. Notes, ser. **2**, Bull. **509**, 48—65, U. S. Geol. Surv. [1912] und »The crystallography of variscite«, ebenda, Bull. **610**, 69—80 [1916]) Variscits von Lucin, Utah, gehören ein- und derselben Mineralspezies, dem Variscit, an. Die kristallographischen Konstanten von Variscit sind: Rhombisch mit $a : b : c = 0,8729 : 1 : 0,9788$. Oktaedrischer Habitus. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $d\{120\}$, $e\{012\}$, $r\{113\}$, $i\{112\}$, $p\{111\}$, $s\{121\}$. Die optischen Eigenschaften des Variscits von Arkansas sind: opt. negativ, $2V$ mäßig groß, n_γ parallel zur Längsstreckung. $n_\alpha = 1,562$, $n_\beta = 1,583$, $n_\gamma = 1,590$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,028$. Der mittlere Brechungsindex n_β schwankt bei Exemplaren von anderen Fundorten zwischen 1,560 und 1,588 und die Doppelbrechung zwischen 0,020 und 0,030. Der Achsenwinkel des Variscits von Striegis, Sachsen, $= 53^\circ$, von Lucin $= 57^\circ$ Achsendispersion $\varrho < v$.

Die von Schaller (loc. cit.) als »kristallisierter Variscit« beschriebenen tafeligen und prismatischen Kristalle von Lucin, Utah, haben die gleiche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch von den andern Vorkommen durch ihre physikalischen Eigenschaften; Verf. geben diesem Vorkommen den Namen Metavariscit.

Die kristallographischen Konstanten des Metavariscites werden wie folgt angegeben: rhombisch mit $a : b : c = 0,8944 : 1 : 1,0919$. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $l\{130\}$, $j\{250\}$, $d\{120\}$, $h\{340\}$, $m\{110\}$, $q\{210\}$, $f\{520\}$, $e\{012\}$, $g\{032\}$, $t\{102\}$, $p\{111\}$. Der optische Charakter des Minerals ist positiv, der Achsenwinkel um 55°, $\varrho < v$. n_β liegt senkrecht zur Tafelebene, n_α parallel zur Längsrichtung. $n_\alpha = 1,551$, $n_\beta = 1,558$, $n_\gamma = 1,582$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,031$. Dichte $= 2,54$. Das Mineral, das vorläufig nur in Lucin gefunden worden ist, hat augenscheinlich die Tendenz, sich in kristallisierten Variscit umzuwandeln.

Von Variscit und Metavariscit liegen einige neuere Analysen vor, die Analysen I—IV auf S. 574 und die Analyse von Veselý auf S. 576. Analyse I ist von L. Moschetti (Atti Reale acc. delle scienze di Torino, **53**, 3—7 [1918]) ausgeführt worden an einem in der Turiner Mineraliensammlung als Peganit (nach Breithaupt, 1830) von Langenstriegis bezeichneten Mineral. Verf. macht darauf aufmerksam, daß das Vorkommen die Zusammensetzung des Variscits besitzt, und daß möglicherweise in der Analyse des gleichen Vorkommens, die Hermann ausgeführt hat (Journ. prakt. Chemie, **33**, 287 [1844]) eine Zahlenvertauschung zwischen Al_2O_3 und P_2O_5 stattgefunden hat und deshalb eine unrichtige Formel berechnet worden ist.

Analyse II gibt die Zusammensetzung des Variscits von Arkansas an. Analytiker E. V. Shannon in Larsen und Schaller (loc. cit.).

Analyse III hat W. T. Schaller veröffentlicht (U. S. Geol. Surv. Bull. **610**, 56—68 [1916]). Sie ist am Mineral von Lucin ausgeführt worden, das Schaller anfangs als neues Mineral angesprochen und dem er den Namen Lucinit gegeben hat. Da es aber nach Larsen und Schaller (loc. cit.) identisch ist mit Variscit, ist der Name Lucinit zu streichen.

Analyse IV stammt ebenfalls von Schaller (U. S. Geol. Surv. Bull. **509**, 48—65 [1912]). Die Werte zeigen die Zusammensetzung eines Minerals von Lucin, Utah, welches Schaller ursprünglich als »kristallisierten Variscit«

beschrieben hat. Da es sich aber durch seine physikalischen Eigenschaften von Variscit unterscheidet, schlagen Larsen und Schaller für dieses Mineral den Namen Metavariscit vor.

Analysen von

	Variscit			Metavariscit
	I	II	III[2]	IV
Al_2O_3	31,63	27,34	34,97	32,40
Fe_2O_3	Sp.	2,20	—	0,06
CaO	0,65	0,43	—	kein
MgO	—	0,87	—	kein
P_2O_5	44,99	41,20	42,75	44,73
V_2O_5	—	—	—	0,32
Cr_2O_3	—	—	—	0,18
H_2O^+	23,20	7,00	22,75	22,68
H_2O^-		14,95		
Unlösl.	0,01	6,50[1]	—	—
Summe	100,48	100,49	100,47	100,37

An 6 winzigen (0,2—0,5 mm) Variscit-(Lucinit-)kriställchen von Lucin, die alle den gleichen oktaedrischen Habitus zeigten, hat Schaller folgende Winkelmessungen ausgeführt:

		Gemessen		Berechnet $a:b:c = 0,8729:1:0,9788$	
		φ	ϱ	φ	ϱ
c	001	—	0° 00′	—	0° 00′
a	100	90° 11′	90 00	90° 00′	90 00
d	120	30 14	90 09	29 48	90 00
e	012	0 00	26 13	0 00	26 05
r	113	48 42	26 35	48 53	26 33
i	112	48 51	36 39	48 53	36 39
p	111	48 55	56 07	48 53	56 06
s	121	30 00	66 07	29 48	66 06

Die 6 gemessenen Kristalle wiesen die Kombinationen auf: 1. *cips*, 2. *ceips*, 3. *cip*, 4. *caderips*, 5. *cips*, 6. *cdeips*. An anderen, mit einer Lupe geprüften Kristallen wurden die Kombinationen beobachtet: 1. *p*, 2. *ps*, 3. *pci*, letztere kommt sehr häufig vor.

Von dem ursprünglich »Variscit«, endgültig »Metavariscit« genannten Vorkommen von Lucin hat Schaller 18 Kristalle gemessen. Die Resultate lauten:

1) Davon 6,40% SiO_2 und 0,10% Fe_2O_3 usw.

2) Berechnet nach Abzug von 26,29% SiO_2 in Form von Quarz.

		Gemessen		Berechnet $a:b:c = 0,8944:1:1,0919$	
		φ	ϱ	φ	ϱ
b	010	0° 00′		0° 00′	
a	100	90 00		90 00	
l	130	20 30		20 26	
j	250	24 08		24 06	
d	120	29 20	90° 00′	29 12	90° 00′
h	340	40 10		39 59	
m	110	48 13		48 12	
q	210	65 51		65 54	
f	520	70 10		70 19	
e	012	0 00	28 35	0 00	28 38
g	032	0 00	58 22	0 00	58 36
t	102	90 07	31 54	90 00	31 24
p	111	—	—	48 12	58 36

Die 18 gemessenen Metavariscit-Kristalle zeigen folgende Kombinationen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
b	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
a	+	·	+	·	+	·	·	·	·	·	+	·	·	·	+	·	·	·
l	+	+	+	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	+	·	·	·
j	+	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	+	+	·	·	·	·	·
d	+	+	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	+	·	·
h	+	+	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·
m	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
q	·	+	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·
f	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	+	·	·	+	·	·
e	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
g	·	·	·	+	+	+	+	+	+	+	+	·	·	·	·	·	·	·
t	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	+	·	·
p	·	·	·	·	+	·	+	+	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·

Zwillinge sind selten; die Zwillingsebene ist (102).

Unter den in Vashegy (= Železník) vorkommenden Aluminiumphosphaten hat K. Zimányi (diese Zeitschr. 47, 53 [1909] und 48, 525 [1911]) auch den Variscit genannt. Reichliches, an Ort und Stelle im Jahre 1920 von Fr. Ulrich (Rozprav. České Ak. 31, Kl. 2, No. 10 [1922]) gesammeltes Material ermöglichte eine Ergänzung der Beobachtungen hauptsächlich in bezug auf die physikalischen und optischen Eigenschaften. Nach Ulrich kommt Variscit von Železník in Form von Nestern, Krusten und Überzügen in einer Schieferbrekcie vor. Er hat licht blaugrüne Farbe und ist makroskopisch dicht, Härte = 4—5, spez. Gew. = 2,453. U. d. M. ist er kryptokristallin; wo sich eine faserige Struktur zeigt, haben die Fasern negative Längsrichtung. Die Lichtbrechung liegt sehr nahe 1,565 (fast identisch mit n_β des kristallisierten Variscits). In Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund zeigen die chemischen Analysen von Loczka und Veselý einen Überschuß von Wasser im Vergleich mit dem kristallisierten Variscit (amorphe und kryptokristalline Modifikationen sind immer stärker hydratisiert als die kristalline Modifikation).

Die chemische Zusammensetzung des im Jahre 1920 gesammelten Materials hat V. Veselý (Časopis Národního musea v Praze 1923, Sep. p. 1, tschechisch) ermittelt. Die Resultate seiner Analyse lauten:

Al_2O_3	32,25%
Fe_2O_3	1,11
Cr_2O_3	0,06
CuO	Spur
CaO	0,08
MgO	0,02
P_2O_5	41,68
V_2O_5	0,11
H_2O	24,51
Unlöslicher Rückstand	0,38
Summe	100,20%

Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes und Berechnung der Molekularquotiente bekommt man für die Hauptbestandteile folgendes Verhältnis: $R_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 1 : 4{,}6$; während für den kristallisierten Variscit dieses Verhältnis nach Schaller 1 : 1 : 4 ist.

Vauxit, $4\,FeO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 3\,P_2O_5 \cdot 24\,H_2O \pm 3\,H_2O$.

Paravauxit, $5\,FeO \cdot 4\,Al_2O_3 \cdot 5\,P_2O_5 \cdot 26\,H_2O \pm 21\,H_2O$.

Diese zwei neuen Mineralien kommen nach S. G. Gordon (Vorläuf. Ber. in Amer. Min. 7, 108 [1922], ausführlich in Proceed. Acad. Nat. sci. Philadelphia 75, 261—270 [1923]) in den Zinn-Silberminen von Cerro de Llallagua, Bolivien, auf Wavellit aufgewachsen vor. Beide sind triklin, optisch positiv und von ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Die himmelblauen (mit weißem Strich), nach (010) tafeligen Kristalle von Vauxit vereinigen sich zu radial angeordneten Aggregaten oder bilden Parallelverwachsungen. Sie sind gestreckt in Richtung der c-Achse und begrenzt von $b\{010\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $e\{\bar{1}11\}$, $u\{\bar{3}23\}$ und $h\{120\}$. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Paravauxit tritt in farblosen (Strich weiß) Einzelkristallen von prismatischem Habitus auf mit $b\{010\}$, $a\{100\}$, $M\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $k\{0\bar{1}1\}$, $z\{0\bar{5}4\}$, $s\{\bar{2}11\}$ und noch 21 Formen in der gestreiften Zone zwischen $(1\bar{1}0)$ und $(0\bar{1}0)$. Gute Spaltbarkeit nach (010) mit Perlmutterglanz. Die kristallographischen Konstanten sind für:

	a	b	c	α	β	γ
Vauxit	1,1510	1	1,2624	99° 32′	102° 14′	110° 14′
Paravauxit	0,5058	1	0,6882	97 42	110 22	100 56

Die Brechungsindizes für gelbes Hg-Licht wurden bestimmt zu:

	n_α	n_β	n_γ	$2V$
Vauxit	1,551	1,555	1,562	32°
Paravauxit	1,554	1,558	1,573	35 (ber.)

Bei Vauxit tritt auf $\{010\}$ die erste Mittellinie aus; die Achsendispersion $\varrho > v$ ist beträchtlich, das Mineral ist stark pleochroitisch: farblos bis blau. Bei Paravauxit ist auf $\{010\}$ der Austritt einer optischen Achse wahrnehmbar.

Die Dichte = 2,375 (V.) und 2,291 (P.-V.); die Härte = 3,5 (V.) und 3 (P.-V.).

Chemische Analysen, ausgeführt von J. E. Whitfield, ergaben:

	FeO	MnO	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O^-	H_2O^+	Total
Vauxit	19,34	0,18	14,89	31,33	3,68	30,24	99,66
Paravauxit	15,47	—	17,89	29,80	16,40	20,34	99,90

Aus ihnen wurden die oben angeführten Zusammensetzungen abgeleitet.

Barrandit, $(Fe, Al)_2O_3 . P_2O_5 . 4H_2O$.

Ein Vorkommen von Manhattan, Nevada, wurde von E. V. Shannon (Amer. Min. 8, 182—184 [1923]) einer chemischen Analyse unterworfen, die folgende Resultate ergab:

		Mol.-Verh.		
SiO_2	1,12			
Al_2O_3	8,15	,080	,268 × 1	,96 × 1
Fe_2O_3	30,00	,188		
P_2O_5	36,29	,256	,256 × 1	,91 × 1
CaO	1,20	,021	,291 × 4	1,03 × 4
FeO	,90	,013		
MgO	1,36	,034		
H_2O^+	19,72	1,095		
H_2O^-	1,88	,104		
	100,62			

Das unterhalb 110° abgegebene Wasser wird als hygroskopisches Wasser betrachtet, die zweiwertigen Basen werden mit H_2O^+ vereinigt, und es wird angenommen, daß die Zusammensetzung des Minerals durch die Formel $H_2Fe.[PO_5].H_2O$ ausgedrückt werden kann, wobei das Hydroxyl durch die zweiwertigen Basen ersetzt wird und das Eisen z. T. durch Aluminium. Ein Teil der zweiwertigen Basen könnte auch an SiO_2 gebunden sein, oder in dem sehr feinkörnigen, augenscheinlich metakolloidalen Material als absorbierter Bestandteil auftreten. Die Farbe des Minerals liegt zwischen Olivocker- und Isabella-Farbe (nach Ridgway), in dünneren Schichten ist es goldig braun und durchscheinend; es besitzt schwachen Wachsglanz. Härte etwas höher als 2. Der mittlere Brechungsindex = 1,640, die Doppelbrechung = 0,020. In heißer Salzsäure ist es vollkommen löslich, in Salpetersäure unlöslich.

Kreuzbergit,

ein neues Aluminiumphosphat mit wenig Eisen, sehr wenig Mangan, etwas Calcium und Wasser von Kreuzberg in Pleystein haben H. Laubmann und H. Steinmetz beschrieben (diese Zeitschr. **55**, 551 f. [1920]). Über ein Vorkommen aus dem Pegmatit von Königswart siehe die Arbeit von F. Sellner (diese Zeitschr. **59**, 510 f. [1924]).

Strengit, $PO_4Fe . 2H_2O$.

W. T. Schaller (U. S. Geol. Surv. **610**, 162 [1916]) bestimmte an dem Vorkommen aus der Mine Eleonore von Dünstberg bei Gießen, die Brechungsindizes zu: n_α (normal zur Längsrichtung der Fasern) = 1,71, n_γ (parallel der Längsrichtung) = 1,735; $n_\gamma - n_\alpha = 0,025$.

Über Strengit des Kreuzberges bei Pleystein siehe H. Laubmann und

H. Steinmetz (diese Zeitschr. 55, 542ff. [1920]). In der gleichen Arbeit (S. 547f.) finden sich Angaben über

Phosphosiderit, $PO_4Fe . 1\frac{3}{4} H_2O$.

Skorodit, $AsO_4Fe . 2 H_2O$.

In der alten Arsenopyritmine, nord-nordwestlich von Carmel, Putnam County, New York, ist nach J. H. C. Martens (Americ. Miner. 9, 27—28 [1924]) dieses Mineral reichlich vorhanden. Es ist augenscheinlich bei der Zersetzung des Arsenopyrits entstanden und hat sich aus wässerigen Lösungen ausgeschieden. Das feinkörnige, poröse Mineral von hellgrüner Farbe ist stellenweise von Limonit braun gefärbt. Härte = 4. Dichtebestimmungen ergaben 2,70 bis 2,86; die sehr niederen Werte sind zweifellos auf die Anwesenheit von Luftbläschen in der porösen Masse zurückzuführen. E. S. Larsen bestimmte den mittleren Brechungsindex zu 1,775. Die Doppelbrechung ist stark. Von Limonit möglichst befreites Material wurde einer chemischen Analyse unterworfen, die nachstehende Resultate lieferte:

	Fe_2O_3	As_2O_5	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	Summe
	34,68	48,89	0,04	15,68	1,12	100,41
Theoret. Zusammensetz.	34,6	49,8		15,6		

CaO, NiO und SO_3 sind nicht vorhanden.

In der Nipissingmine bei Cobalt, Ontario, ist Skorodit mit einer braunen, Yukonit-ähnlichen Substanz (siehe diese Auszüge 62, 346 [1925]) vergesellschaftet. Die kleinen, gelben, durchsichtigen und stark glänzenden Skoroditkriställchen sind von $d\{120\}$ und $p\{111\}$ begrenzt. $a : b : c = 0{,}8785 : 1 : 1{,}0550$. Dichte = 3,235. Mittlere Lichtbrechung = 1,76. (R. P. D. Graham, Transact. R. soc. of Canada 7 [1913]).

Ferri-Simplesit, $3 Fe_2O_3 . 2 As_2O_5 . 16 H_2O$.

In roter Kobaltblüte der Hudson Bay-Mine, Cobalt, entdeckten T. L. Walker und A. L. Parsons (Univers. Toronto Studies, Geol. ser. No. 17, 1924, 13 bis 17) kleine, unregelmäßige Massen von bernsteinbrauner Farbe mit Harzglanz. Das braune Mineral wurde aus der Kobaltblüte herausgelesen und einer chemischen Analyse unterworfen; das Analysenmaterial enthielt, wie eine mikroskopische Untersuchung ergab, noch eine beträchtliche Menge von Kobaltblüte. Die Resultate der Analyse lauten:

			Co- und *Ni*-Blüte	Braunes Mineral
As_2O_5	38,79	,169	,117	,051
CoO	16,86	,225	,354 (CoO–MgO)	
NiO	5,73	,077		
CaO	1,46	,026		
MgO	1,05	,026		
Fe_2O_3	11,67	,073		,076 (Fe_2O_3 + Al_2O_3)
Al_2O_3	,31	,003		
H_2O	24,05	1,336	,944	,392
SiO_2	,88			
	100,80			
Dichte	2,885			

Verfasser vermuten, daß das neue Mineral durch Oxydation aus Symplesit entstanden ist. Es ist schwach pleochroitisch, feinfaserig und stark doppelbrechend. Die Auslöschung ist gerade, die Brechungsindizes sind höher und niedriger als 1,650.

?Arsenobismit, $4\,Bi_2O_3 . 3\,As_2O_5 . 5\,H_2O$.

Auf der Mammoth-Mine, Tintic-Distrikt, Utah, kommt dieses neue Mineral in großer Menge vor neben Limonit, Schwerspat, Erinit, Mixit und Anglesit. Es bildet kryptokristalline Aggregate von gelbgrüner Farbe mit einem Stich ins Braune. Härte = etwa 3. Dichte = 5,70. An unreinem Material wurde eine chemische Analyse ausgeführt und nach Abrechnung entsprechender Mengen für die beigemengten Mineralien die oben angeführte Formel abgeleitet (A. H. Means, Am. Journ. sci. **41**, 125—130 [1916]).

C. Basische Salze dreiwertiger Metalle.

Beraunit-Dufrenit, $PO_4Fe_2[OH]_3$ (?).

E. T. Wherry untersuchte ein Mineral aus einer verlassenen Eisenerzgrube in der Nähe von Hellertown, Northampton County, Pennsylvanien (Proceed. U. S. Nation. Museum. **47**, 501—511 [1914]). Es bildet tiefbraune, knollige Krusten von grobfaseriger Struktur und flache radiale Aggregate auf einem durch Eisenverbindungen gefärbten Quarzit. Das Material scheint ein Metakolloid zu sein. Es wurden einige chemische Analysen ausgeführt: I von J. S. Long, II von L. H. Koch, III und IV von Wherry. Das Mittel der Analysen ist unter V angegeben, unter VI die nach Abzug von SiO_2 auf 100 berechneten Werte. Aus VI ergibt sich das Verhältnis $R_2O_3 : P_2O_5 : H_2O$ = 1,82 : 1 : 3,47; eine einfache Formel läßt sich daraus nicht ableiten. Das Verhältnis $R_2O_3 : P_2O_5$ schwankt zwischen 1,72 : 1 (II) und 1,93 : 1 (I); aus den besten, älteren Beraunitanalysen berechnet sich dieses Verhältnis zu 1,50 : 1, aus den besten Dufrenitanalysen zu 2,00 : 1. Vielleicht stellt das Hellertown Vorkommen Mischkristalle (feste Lösungen) dieser beiden Komponenten dar. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit denen des Beraunits überein: Dichte = 2,850 bis 2,920 · $n_\alpha = n_\beta$ = etwa 1,78, n_γ = etwa 1,81, gerade Auslöschung, Längsstreckung parallel der b-Achse mit negativem optischem Charakter (siehe die Angaben von E. S. Larsen über die Varietät »Eleonorit« S. 604).

	I	II	III	IV	V	VI
Fe_2O_3	42,91	52,65	55,61	57,80	57,89	58,69
Mn_2O_3	15,25	3,88	1,80	1,66		
P_2O_5	28,10	29,27	28,53	27,43	28,33	28,71
H_2O	10,01	13,59	13,54	12,60	12,43	12,60
SiO_2	4,02	0,71	0,34	0,55	1,41	—

Nach H. Laubmann (Geognost. Jahresh. **35**, 193—204 [1922]) findet sich auf der Grube Nitzelbuch bei Auerbach zwischen hartem und weichem Brauneisenerz der Beraunit in bandartiger Ablagerung. Teils frisch, teils auch schon verrostet, bildet er im ersteren Falle glänzende, radialblätterige oder strahlige Aggregate von rotbrauner bis dunkelhyazintroter Farbe. Qualitativ wurde Eisen und Phosphorsäure nachgewiesen. Mikroskopisch ließ sich

konstatieren: kräftige Doppelbrechung, starke Achsendispersion, Lichtbrechung von ungefähr 1,65, großer Achsenwinkel, kräftiger Pleochroismus von hellgelb zu braun und vollkommene Spaltbarkeit nach {100}[1]).

Kraurit, $PO_4Fe_2[OH]_3$?

Findet sich in schöner und charakteristischer Ausbildung im Maffeischacht der Grube Nitzelbuch bei Auerbach, wo die Wandungen einer ziemlich großen Kluft des Erzkörpers mit den stalaktitischen und nierenförmigen Bildungen des Minerals ausgekleidet sind, oder wo sich das Phosphat in oft zentimeterbreiten, strahlig-kristallinischen Bändern im Brauneisenstein abgelagert hat (H. Laubmann, loc. cit. bei Beraunit). Das recht frisch aussehende Mineral von dunkelgrüner Farbe erwies sich u. d. M. als homogen und zeigte ausgesprochenen Pleochroismus: // zur Hauptzone lichtgelbbraun, ⊥ dazu olivgrün-dunkelgrün. Zwei chemische Analysen wurden ausgeführt. Analyse I von Spengel, Analyse II von Hiller. Trotzdem das Analysenmaterial u. d. M. recht einheitlich war, mit Ausnahme von kleinen Limoniteinschlüssen, weisen die Analysenresultate sehr weitgehende Differenzen auf.

	I	II
Fe_2O_3	44,95	55,89
FeO	19,74	6,69
P_2O_5	26,21	21,70
H_2O^-	0,67	} 14,16
H_2O^+	8,40	
Rückstand	—	0,37
	99,97	99,11

Kraurit aus dem Pleysteiner Pegmatit haben H. Laubmann und H. Steinmetz beschrieben (diese Zeitschr. 55, 541 f. [1920]).

Wavellit, $[PO_4]_2[Al(OH, F)]_3 . 5H_2O$.

In der Mineraliensammlung des U. S. Nat. Museums fand E. T. Wherry (Proceed. of the U. S. Nat. Museum, 54, 373—381 [1918]) zwei Handstücke mit meßbaren Wavellitkristallen. Sie stammten aus einer verlassenen Eisengrube bei Hellertown, Northampton County, Pennsylvanien. Winzige nadelförmige Individuen bilden divergierende Gruppen in Höhlungen eines eisenhaltigen Sandsteines. Ihre Flächen sind glänzend und geben gute Reflexe, doch sind die Winkelwerte infolge subparalleler Verwachsungen etwas schwankend. Beobachtet wurden die Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $l\{430\}$, $m\{110\}$, $n\{340\}$, $p\{101\}$, $s\{111\}$, $o\{121\}$, außerdem noch einige zweifelhafte. Für die bestentwickelte Form {121} wurde gefunden: $\varphi = 41^\circ 45'$, $\varrho = 47^\circ 15'$ und daraus berechnet $a : b : c = 0,564 : 1 : 0,404$. Die Brechungsindizes ergaben sich, nach der Immersionsmethode bestimmt, zu $n_\alpha = 1,525$, $n_\beta = 1,535$ und $n_\gamma = 1,550$, alle $\pm$ 0,005. Dichte = 2,325. Die Resultate einer von von Fr. Wynkoop an 0,4 g Material ausgeführten Analyse lauten in guter Übereinstimmung mit der oben angegebenen Formel:

---

1) Da der Brechungsindex bedeutend kleiner ist, als ihn Wherry und Larsen für Beraunit angeben, muß es sich wohl beim Auerbacher Vorkommen um ein anderes Mineral handeln.

Al_2O_3	36,5	,358	3,03
P_2O_5	33,4	,236	2,00
F	0,8	,040	13 ±
H_2O	28,6	1,580	
SiO_2	1,1		
Nach Abzug von $O = F$ 0,3	100,1		

S. G. Gordon (Proceed. of the Ac. of Nat. Sc. of Philadelphia, 74, 113 bis 119 [1922]) bestimmte das Achsenverhältnis von Wavellit an Kristallen aus der Zinnmine Llallagua in Bolivien zu $a:b:c = 0{,}5520:1:0{,}4067$. Die Kristalle zeigten folgende Formen (die neuen sind' mit einem Sternchen versehen): $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $w^*\{650\}$, $l\{430\}$, $B^*\{10.7.0\}$, $z^*\{850\}$, $p\{101\}$. Die schmalen Facetten von w, l, B und z bilden eine gestreifte Zone zwischen den breiten m- und den schmalen a-Flächen. $p\{101\}$ ist breit und tief gefurcht. Vollkommene Spaltbarkeit nach m. In der Trimble's-Mine (in älteren Büchern bezeichnet mit »White Horse Station, Chester County«), Pennsylvanien, tritt Wavellit in weißen, stalaktitischen Massen von krypto-kristalliner bis kristalliner Struktur auf, gelegentlich auch in zu Drusen vereinigten, winzigen Kristallen. An einem $\frac{1}{8} \times \frac{1}{2}$ mm großen Kristall wurden durch Winkelmessungen die Formen: b, m, B^*, $N^*\{210\}$, $f^*\{520\}$ und $y^*\{122\}$ festgestellt. Ein von E. T. Wherry gemessener Kristall zeigte: b, a, $i\{320\}$, l, m, $n\{340\}$, p und $o\{121\}$ [private Mitteilung]. Ein Kristall von Hellertown, Pennsylvanien, war begrenzt von b, m, o und y^*, mit vorherrschendem y. An zwei Kristallen von Moore's Mill, Cumberland County, Pennsylvanien, beobachtete Gordon: a, b, $c^*\{001\}$, m, w^*, $R^*\{970\}$, l, i,

	Berechnet		Llallagua		Trimble's Mine		Hellertown		Moore's Mill	
	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
a	90° 00′	90° 00′	89° 52′	89° 48′	—	—	—	—	89° 48′	89° 39′
b	0 00	90 00	0 06	89 59	0° 00′	89° 29′	0° 09′	89° 43′	—	—
c^*	—	0 00	—	—	—	—	—	—	0 00	0 00
m	61 06	90 00	61 06	89 52	61 04	89 48	60 07	90 11	61 12	89 47
w^*	65 47	90 00	65 24	89 57	—	—	—	—	65 37	89 42
R^*	66 45	90 00	—	—	—	—	—	—	66 44	89 42
l	67 30	90 00	67 22	90 12	—	—	—	—	67 49	89 42
B^*	68 52	90 00	6S 55	89 56	68 54	89 53	—	—	—	—
i	69 47	90 00	—	—	—	—	—	—	70 14	90 00
z^*	70 58	90 00	70 52	89 59	—	—	—	—	—	—
N^*	74 33	90 00	—	—	74 43	90 00	—	—	73 59	90 00
f	77 33	90 00	—	—	77 08	89 52	—	—	—	—
h	79 36	90 00	—	—	—	—	—	—	79 31	90 16
k^*	83 42	90 00	—	—	—	—	—	—	84 12	90 02
t^*	85 30	90 00	—	—	—	—	—	—	85 36	90 07
g^*	27 21	90 00	—	—	—	—	—	—	27 55	89 58
o	42 09	47 39	—	—	—	—	41 56	46 37	42 10	47 09
y^*	42 09	28 45	—	—	45 29	28 38	41 57	28 17	—	—
p	90 00	36 23	90 01	36 23	—	—	—	—	—	—

N^*, $h\{310\}$, $k^*\{510\}$, $t^*\{710\}$, $g^*\{270\}$ und o. Der Habitus ist ähnlich dem, den H. Ungemach (Bull. soc. fr. minéral. **35**, 536—538 [1912]) für Kristalle des gleichen Vorkommens angibt (Ungemach nennt den Fundort irrtümlich Cly, York County, Penna.); die von Ungemach untersuchten Kristalle zeigten die Kombination: b, a, m, l, i, h, o, $s\{111\}$. Die neuen Formen w, R, N, k und t bilden zusammen mit den schon von Ungemach konstatierten Formen l, i, h eine feine Streifung zwischen a und m, die Fläche von g liegt ebenfalls als ganz schmaler Streifen zwischen m und b. In Montgomery County, Arkansas, kommt Wavellit in Rissen eines Sandsteines in grünen, radialstrahligen Aggregaten vor, die häufig in Drusen kleiner Kristalle übergehen. Von diesem Vorkommen wurde von Gordon ein einziger Kristall gemessen, er gab schlechte Reflexe; festgestellt wurden: b, m und p, die letztgenannte Form gestreift. Von E. T. Wherry gemessene Kristalle dieses Fundortes zeigten: b, a, h, l, m, n, $u\{130\}$, p und s [private Mitteilung]. An einem Kristall von Zbirow, Böhmen, konstatierte Gordon: b, m und p, letztere nicht gestreift. In vorstehender Tabelle sind die von Gordon angegebenen Winkelwerte zusammengestellt.

E. V. Shannon (Proceed. of the U. S. Nat. Museum **62**, art. 9 [1923]) untersuchte zwei in der Mineraliensammlung des Museums aufbewahrte Stufen mit Wavellitkristallen von Montgomery County, Arkansas. Auf dem einen Handstück sitzen kleine, weiße bis bräunlichweiße, nadelförmige Kriställchen auf graugrünem Variscit. Ein Kristall wurde mit dem zweikreisigen Goniometer gemessen, die Resultate enthält nachstehende Tabelle.

	Gemessen		Berechnet $a:b:c = 0,5645:1:0,4136$	
	φ	ϱ	φ	ϱ
(010)	0° 06′	90° 00′	0° 00′	90° 00′
(110)	60° 46 —61° 04′	90 00	60 33	90 00
(101)	89 55 —90 03	36 10	90 00	36 14
(111)	60 15 —60 40	40 01 —40° 18′	60 33	40 05

Die optischen Eigenschaften bestimmte E. S. Larsen wie folgt: Zweiachsig positiv mit mittelgroßem Achsenwinkel ($2V = \pm 60°$). Sehr geringe Dispersion $\varrho > v$; $n_\gamma = c$; $n_\alpha = 1,525$, $n_\beta = 1,534$, $n_\gamma = 1,545$, alle $\pm 0,003$. Doppelbrechung $= 0,020 \pm 0,003$. Senkrecht zu den optischen Hauptschnitten liegen augenscheinlich 3 gute Spaltrichtungen. Das zweite Handstück besteht aus sphärischen Aggregaten divergierender Kristalle. Sie sind durchsichtig und von schöner, meergrüner Farbe. Zu goniometrischen Messungen sind sie ungeeignet, annähernde Messungen ergaben die Formen $b\{010\}$, $m\{110\}$, $p\{101\}$ und $c\{001\}$; die Ausbildung ist meißelförmig.

An Wavellit von Třenice bei Zbirow, Böhmen, bestimmte F. Slavik (Bull. intern. de l'ac. des sc. de Bohême, 1918): $n_\alpha = 1,520$, $n_\beta = 1,526$, $n_\gamma = 1,545$.

Auf Klüften des ziemlich bröckligen Brauneisenerzes der oberen Teufen des Amberg-Auerbacher Erzkörpers kommt Wavellit nach H. Laubmann (Geognost. Jahreshefte **35**, 193—204 [1922]) in Gestalt der bekannten, radialstrahligen, rosettenförmig angeordneten Aggregate und hin und wieder auch in besonders schöner, traubig-kugeliger Ausbildung mit radialstrahliger Struktur vor. Dieses Vorkommen wurde neuerdings auf Veranlassung von F. Henrich von Kieffer chemisch analysiert. Die Resultate der Analyse lauten:

Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	Rückstand	Summe
35,89	34,16	28,46	1,39	99,90

Der Rückstand enthält Al und HF.

Entgegen den Literaturangaben ist das Mineral in Salz- oder Salpetersäure fast unlöslich, dagegen wird es von verdünnter Alkalilauge nach kurzem Erwärmen glatt aufgeschlossen.

K. Zimányi hat in einer Eisenerzgrube von Železník, Slovakei (vormals Vashegy, Comitat Gömör), neben Vashegyit ein gelblichweißes, lockeres, bröckliges Mineral gefunden von der Zusammensetzung $3\,Al_2O_3 . 2\,P_2O_5 . 17\,H_2O$ (diese Zeitschr. 47, 53—55 [1910]). F. Ulrich (Rozpr. České Akad. 31, Kl. 2, No. 10 [1922]) hat es durch eine mikroskopische Prüfung höchst wahrscheinlich gemacht, daß dieses von Zimányi nicht benannte Phosphat »Wavellit« ist. Es besteht aus kleinen Sphärolithen, welche bei einem Durchmesser von 0,02—0,04 mm vollständig durchsichtig sind; wenn sie größeren Durchmesser besitzen, enthalten sie einen weißen, undurchsichtigen Kern. Die diese Sphärolithe aufbauenden Nadeln haben positive Längsrichtung; ihre Umrisse verschwinden in einer Immersionsflüssigkeit, deren Lichtbrechung 1,542—1,544 beträgt, d. h. zwischen n_β und n_γ von Wavellit liegt. Die Analyse von Loczka (in Zimányi) gibt das Verhältnis von $Al_2O_3 : P_2O_5 = 3 : 2$, wie es die Wavellitformel verlangt. Eine Nichtübereinstimmung ist bloß im Wassergehalt, welcher nach Zimányi $17\,H_2O$ ausmacht, während er bei Wavellit nach neueren Analysen $13\,H_2O$ beträgt. Der Wasserüberschuß läßt sich aber leicht erklären durch 15% unlöslichen Rückstandes, welcher wohl aus hydratisiertem SiO_2 besteht.

Fischerit = Wavellit(?).

E. S. Larsen ist der Meinung, daß viele der wasserhaltigen Alumophosphate einer Revision bedürfen (Amer. Miner. 2, 31—32 [1917]). Verf. unterwarf 2 als Fischerit von Roman Gladna, Ungarn, etikettierte Exemplare aus 2 verschiedenen Sammlungen einer optischen Prüfung. Das eine erwies sich als identisch mit Planerit, das zweite mit Vashegyit. E. T. Wherry vermutet, daß das als Fischerit beschriebene Mineral vom Originalfundorte (Nischne Tagilsk, Ural) mit Wavellit identisch ist (ebenda, S. 32). Der Winkel zwischen 2 Prismenflächen wird für Fischerit vom Ural zu $61°28'$ angegeben; da jedoch die gemessenen Kristalle schlecht ausgebildet waren und keine Pyramidenflächen besaßen, war eine richtige Orientierung schwierig; es ist möglich, daß nicht 2 Prismenflächen den Winkel von $61°28'$ einschließen, sondern die Fläche des Prismas mit der Fläche eines Pinakoides, der entsprechende Winkel bei Wavellit ist nahe $61°$. Die optischen Eigenschaften beider Mineralien sind identisch. Die Resultate der einzigen an Fischerit vom Ural ausgeführten chemischen Analyse können nicht die genaue Zusammensetzung des Minerals geben, da das Analysenmaterial nicht vollkommen rein war. Fr. Slavík (Bull. intern. de l'ac. des sc. de Bohême, 1918) bestimmte an Fischerit von Roman Gladna den Brechungsindex nach der Einbettungsmethode zu 1,533. Das untersuchte Exemplar war nicht vollkommen kolloidal, einige Lamellen zeigten den Anfang einer faserigen Kristallisation mit positiver Längsstreckung. (Nach F. Cornu besitzt das Vorkommen von Roman Gladna Gelcharakter. Koll. Zeitschr. 4, 16 [1909].)

F. Ulrich (Rozpr. České Akad. **31**, Kl. 2, No. 10 [1922]) hat die Eisen- und Tonerdephosphate aus den Eisen- und Manganerzgruben von Železné hory, Ost-Böhmen, untersucht. Über den von ihm beschriebenen Vivianit von Litošice ist in diesen Auszügen schon berichtet worden (**61**, 580). Als Unterlage des Vivianits treten die beiden Phosphate

Fouchérit und **Vashegyit** auf.

Vashegyit ist jünger als Fouchérit (Bořickyt). Dieser bildet dünne, rotbraune Überzüge auf dem Kiesschiefer. U. d. M. ist er vollständig isotrop, orangerot, durchsichtig und zeigt oft granulose Struktur. Die Lichtbrechung ist gleich 1,648 (*Na*). Die Anwesenheit von *Ca* neben *Fe* und P_2O_5 wurde mikrochemisch konstatiert. Durch mikroskopisches Studium des authentischen Materials vom sogenannten **Picit** Bořicky's (von der Grube Hrbek bei St. Benigna) wurde festgestellt, daß dieses Mineral mit Fouchérit identisch ist. Die Vermutung Leitmeiers (Doelter, Handbuch der Mineralchemie **3**, p. 536), es gäbe zwei Modifikationen von Picit, fällt folglich weg, und unter diesem Namen bleibt in der mineralogischen Systematik bloß dasjenige Mineral, welches im Jahre 1881 von A. Streng (analysiert von A. Nies) aus der Grube Eleonore am Dünstberg bei Gießen beschrieben wurde (seine Homogenität ist übrigens auch sehr zweifelhaft). Nach Fr. Slavík (Bull. intern. de l'ac. des sc. de Bohême 1918) ist Fouchérit von Trubín bei Beroun, Böhmen, vollkommen isotrop mit $n = 1{,}64$ bis 1,65, desgleichen Picit von Svatá Dobrotivá (Sta. Benigna) mit $n = 1{,}64$. Beide Mineralien sind u. d. M. durchscheinend und von brauner bis rötlichbrauner Farbe.

Vashegyit von Litošice ist nach Ulrich (loc. cit.) mit dem Original-Mineral von Železník (Vashegye) in der Slovakei identisch. Er tritt in nierenförmigen und stalaktitischen Formen auf, welche die Unterlage der Vivianitkristalle bilden. Härte = etwa 2, spez. Gew. 1,92. U. d. M. durchsichtig, zwischen $\times$ Nikols isotrop, teilweise beobachtet man etwas kristalline Substanz. Die Lichtbrechung der isotropen Partien beträgt 1,504 (*Na*). Durch eine qualitative Analyse wurde neben *Al* und P_2O_5 eine bloß sehr kleine Menge *Fe* nachgewiesen.

Vashegyit von dem Originalfundorte Železník (magyarisch Vashegy), ursprünglich von K. Zimányi beschrieben (diese Zeitschr. **47**, 53—55 [1909] und **48**, 525 [1911]), ist auch von Ulrich untersucht worden. Verf. schreibt darüber: Vashegyit ist jünger als Variscit, aus dem er sich bildet. Er ist größtenteils isotrop, die Lichtbrechung der isotropen Partien ist gleich 1,5046 (*Na*), liegt also zwischen derjenigen von Evansit (1,485) und Uhligit (1,533).

Delvauxit und **Destinezit.**

Nach F. Ulrich (Rozpr. České Akad. **31**, Kl. 2, No. 10 [1922]) kommen beide Mineralien in Litošice in ziemlich großer Menge vor, in Chvaletice dagegen nur spärlich. In Litošice wurde eine etwa 5 m mächtige Schicht dieser Phosphate entdeckt, und als phosphorreiches Eisenerz verwendet. Gewöhnlich treten sie in Form von Konkretionen mit nierenförmiger Oberfläche auf, manchmal bilden sie aber auch kompakte Massen, oder kitten Bruchstücke des Muttergesteins (hauptsächlich Schiefer) zusammen. V. Veselý (Rozpravy České Akad. **31**, Kl. 2, No. 9 [1922]) gibt über die chemische Zusammen-

setzung dieser Vorkommen folgendes an: I. Delvauxit von Litošice. Kastanienbraune Konkretionen, löslich in Säuren. Der unlösliche Rückstand enthält SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und ein wenig CaO. Dichte 1,815—1,999. Ergebnis der Analyse (inkl. unlöslichem Rückstand): MgO Spuren, CaO 2,31%, MnO Spuren, Al_2O_3 6,69%, Fe_2O_3 42,57%, P_2O_5 20,85%, SiO_2 3,67%, SO_3 0,75%, H_2O 23,19%. Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes und des Destinezitbestandteiles, welcher der gefundenen molekularen Menge von SO_3 entspricht, bekommt man für Delvauxit das Mol.-Verhältnis $Fe_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 2 : 1 : 9$ (d. h. eines hydratisierten Dufrenits).

II. Destinezit von Chvaletice. Große Konkretionen mit nierenförmiger Oberfläche von graugelber bis bläulicher Farbe, spez. Gew. 2,105. In Säuren löslich, hinterläßt einen äußerst kleinen Rückstand.

Chemische Zusammensetzung:

Unlöslicher Rückstand	0,04%
MgO	—
CaO	0,19
Fe_2O_3	37,66
P_2O_5	16,50
SO_3	19,32
H_2O	26,47
Summe	100,18%

Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes und CaO bekommt man für die einzelnen Bestandteile folgendes Mol.-Verhältnis:

$$Fe_2O_3 : P_2O_5 : SO_3 : H_2O = 2 : 1 : 2 : 13.$$

Dasselbe Verhältnis fand auch Kovář für »Diadochit« von Vysočany, während G. Cesàro für den Original-Destinezit von Visé in Belgien $Fe_2O_3 : P_2O_5 : SO_3 : H_2O = 2 : 1 : 2 : 12$ angibt. Nach Cesàro soll die ganze Menge der Schwefelsäure im Destinezit durch Einwirkung von heißem Wasser ausgelaugt werden können. Beim Destinezit von Chvaletice ging bei der Behandlung mit kaltem oder heißem Wasser bloß 0,33—0,72% SO_3 in Lösung, selbst wenn fein gepulvertes Mineral länger als 14 Tage mit Wasser extrahiert wurde. Auch Kovář fand, daß aus »Diadochit« von Vysočany bei der Extraktion mit H_2O bloß 0,56—1,32% SO_3 in Lösung geht.

III. Destinezit (sogenannter Diadochit) von Litošice. Dichte, licht gefärbte, graugelbe Massen; leicht löslich in Säuren; der unlösliche Rückstand enthält SiO_2, Fe_2O_3 und CaO. Nach einer sechsmonatlichen Auslaugung mit Wasser wurde in der Lösung bloß 0,62% SO_3 gefunden. Die Dichte beträgt 1,982. Nach mikroskopischem Befund besteht das Material aus Destinezit und Delvauxit.

Unlöslicher Rückstand	1,29%
MgO	—
CaO	0,18
Fe_2O_3	42,94
P_2O_5	19,85
SO_3	10,57
H_2O	25,28
Summe	100,11%

Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes und CaO, bekommt man bei Berechnung auf 100 das Verhältnis $Fe_2O_3 : P_2O_5 : SO_3 : H_2O = 2 : 1 : 1 : 11$. Nach Substraktion von F_2O_3, P_2O_5, SO_3 und H_2O in Mengen, welche dem gefundenen SO_3 im Destinezitverhältnis entsprechen, findet man für den Rest das molekulare Verhältnis $Fe_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 2 : 1 : 9$, welches dem Delvauxit entspricht. Nach F. Ulrich (loc. cit.) ist das Material, an dem Veselý die Analyse I (Delvauxit von Litošice) ausgeführt hat, ein typisches Mineralgel von kastanienbrauner bis ziegelroter Farbe, makroskopisch dicht, Härte $= 2\frac{1}{2}$, spez. Gew. $= 1,815—1,999$. U. d. M. zeigt es eine Micellarstruktur und ist vollständig isotrop. Die Lichtbrechung schwankt etwas in einzelnen Partien, und beträgt höchstens 1,726 (Na). Im Material von Železník fand Ulrich Delvauxit mit $n_{Na} = 1,716$. Zum Vergleich wurde eine Reihe sogenannter Delvauxite verschiedener Herkunft aus den Sammlungen des National-Museums in Prag und des mineralog. Instituts studiert, aber bloß Delvauxit von Berneau bei Visé in Belgien ist mit dem Mineral von Litošice identisch. Seine Lichtbrechung wurde zu 1,708 (Na) bestimmt. Slavík hat bereits konstatiert, daß der größte Teil der »Diadochite«, welche in der Literatur über die Mineralogie Böhmens beschrieben worden sind, der kristallinen Modifikation dieses Stoffes, dem Destinezit, angehören. Das ist auch bei den Mineralen von Chvaletice und Litošice der Fall. Der analysierte Destinezit von Chvaletice bildet weiche Konkretionen von lichtgraugelber Farbe, welche sich u. d. M. als feinkörniges (0,01 — 0,03 mm), kristallines Aggregat erweisen. Die schuppigen Kriställchen erinnern sehr stark in ihrer Form an Gips und zeigen, wenn sie in einer Richtung verlängert sind, schiefe Auslöschung und positive Längsrichtung. Die Doppelbrechung ist stark (0,0278), die Lichtbrechungsindizes, welche in der Fläche (010) liegen, wurden zu 1,6658 (Na) und 1,6380 bestimmt. Sogenannter Diadochit von Litošice ist ein Gemenge von kristallinem Destinezit und amorphen Delvauxit. Der ursprünglich von Železník durch Forbes beschriebene

Evansit

wurde an einer weiteren slovakischen Lokalität gefunden, nämlich in Nižna Slaná bei Rožňava (Rosznyó). Die gefundene Dichte 1,924 und die Lichtbrechung $= 1,485 \pm 0,002$ sind in Übereinstimmung mit den betreffenden Angaben über dieses Mineral von Schaller und Wright an amerikanischem Material.

Tonerdephosphat (Planerit?).

In dieser Zeitschr. (Bd. 55, 362—371 [1915—1920]) wurde von H. Leitmeier ein Tonerdephosphat aus der Manganlagerstätte von Arsita bei Jakubeny in der Bukowina beschrieben, das nach der Ansicht des Verfassers die Gelform des Planerits darstellt. O. Grosspietsch, der das gleiche Vorkommen späterhin untersuchte (Verh. geol. Staatsanstalt. Wien 1919, S. 149 bis 155), erklärt, daß es mit Planerit nicht identisch ist. Er bestimmte die Dichte des Minerals zu 1,998 (Planerit hat ein weit höheres spez. Gewicht) und führte eine chemische Analyse aus, die folgende Resultate ergab:

MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	P_2O_5	F	H_2O	Summe
Sp.	35,06	0,91	4,23	28,18	4,40	35,14	107,92

Nach Grosspietsch könnten im Mineral die beiden Phosphate: $(OH)_4AlPO_2.H_2O$ und $(OH)_4FAlPO_3.H_2O$ zu einem Gemisch vereinigt sein, annähernd im Verhältnis 1 : 4.

Bolivarit, $PO_4AlAl(OH)_3 + H_2O$.

Diesen Namen gaben L. F. Navarro und P. C. Barea (Bol. R. Soc. española Hist. Nat. **21**, No. 9, 326—328 [1921]) einem neuen Mineral von pneumatolytischer Entstehung aus Klüften eines zersetzten Granits in der Nähe von Pontevedra, Spanien. Die Zusammensetzung wurde aus nachstehenden Analysenresultaten abgeleitet:

Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	Total	Dichte
44,073	34,934	20,600	99,607	2,05

Es bildet kryptokristalline Massen von grünlichgelber Farbe mit Glasglanz, der Strich ist weiß, der Bruch muschelig. Härte = 2,5. Schwache Doppelbrechung.

Meyersit

benannte C. Elschner (Kolloid. Zeitschr. **31**, 94—96 [1922]) ein seiner Ansicht nach neues, kolloidales Tonerdephosphat, das er auf Necker-Island, einer mit außerordentlichen Schwierigkeiten besteigbaren Felseninsel in der Nähe der Hawaiischen Inseln, in Hohlräumen der Lava neben frischem und älterem Guano und phosphatisiertem Korallenkalk fand. Das Mineral hat das Aussehen von gebändertem Achat; die Zusammensetzung, ermittelt durch eine chemische Analyse, ist: 66,33% $AlPO_4$, 2,52% $FePO_4$ und 26,10% H_2O.

D. Doppelsalze ein- und dreiwertiger Metalle.

Amblygonit, $PO_4[Al(F, OH)]Li$.

Im Lithiumpegmatit von Utö, einer im äußeren Schärenhof Stockholms gelegenen Insel, kommt dieses Mineral reichlich vor zusammen mit mikroskopischen Kriställchen eines fergusonitähnlichen Minerals (H. Backlund, Geol. För. Förh. **40**, 757—775 [1918]). Die Oberfläche der Kristalle ist matt und rauh; krumme, nach innen auskeilende Risse sind von feinschuppigen, schwach rosafarbenen Lepidolithblättchen ausgefüllt; letztere bilden auch einen Saum um den Amblygonit. Mehr nach außen hin treten in dem Korrosionsrand Quarzkörnchen und vereinzelte kleine Petalitindividuen hinzu oder auch subparallel orientierte, fast farblose, schwach pleochroitische Hornblendekriställchen. Beryll, der in großen Kristallen, innig mit Amblygonit vergesellschaftet im Pegmatit auftritt, findet sich in kleinen, scharfen, nach der Basis verkürzten Kriställchen ebenfalls im Korrosionsrand. Oft schmiegen sich an die Umrisse des Amblygonites idiomorph-längliche Plagioklaszwillinge. Näher untersucht wurde ein einheitlicher im Pegmatit eingewachsener säulenförmiger Kristall von annähernd sechsseitigem Querschnitt. Seine Länge beträgt 3 cm, der größte Durchmesser 1,5 cm. Das eine Ende zeigt Andeutung von Endflächen, das andere ist durch eine Spaltfläche quer abgeschnitten. Auf der Spaltfläche ist polysynthetische Zwillingslamellierung deutlich wahrnehmbar. Wird die Spaltfläche als $c(001)$ angenommen, so entsprechen die Säulenflächen den Formen $a\{100\}$, $z\{1\bar{2}0\}$ und $M\{1\bar{1}0\}$ (Danas Bezeichnung).

Mit dem Kontaktgoniometor wurde erhalten: $a:z = 70-72$ ($72^\circ 7'$ nach Dana), $a:M = 45-47^\circ$ ($44^\circ 30'$ nach Dana). Die großen Schwankungen beruhen auf der höckerigen Beschaffenheit der Flächen. Die Endbegrenzung entspricht wahrscheinlich den Flächen von $e\{0\bar{2}1\}$ und $h\{\bar{1}01\}$. Außer der vollkommenen Spaltfläche $c\{001\}$ sind noch drei weitere Spaltflächen zu erkennen: eine gut entwickelte nach a, auf der ebenfalls polysynthetische Zwillingsbildung zu sehen ist, und zwei minder gute parallel e und M.

Die Flächen wurden auf Grund folgender Messungen festgestellt:

	Gemessen	nach Dana
$c:a$	$105^\circ 51'-108^\circ 50'$	$105^\circ 44'$
$c:e$	$73^\circ 54'$	74 40
$a:e$	98 52	101 $25\frac{1}{2}$
$c:M$	91 37	92 50

Die optische Orientierung entspricht ziemlich genau den Angaben von Des-Cloizeaux für Amblygonit im engeren Sinne (nicht für Montebrasit-Hebronit): n_α liegt parallel einer Geraden in M, die einen Winkel von zirka 17° mit der Kante $M:c$ einschließt, die Achsenebene bildet im spitzen Winkel M/c mit M einen Winkel von zirka 12°, mit c einen von 76°[1]). Der Lichtbrechung nach steht jedoch das Mineral von Utö der Varietät Montebrasit-Hebronit von Hebron näher als dem Amblygonit von Montebras wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

	Gemessen					
	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\beta - n_\alpha$	$2V_\alpha$
Montebras	1,578	1,593	1,597	0,019	—	$50-55^\circ\ \varrho > v$
Utö	1,5910	1,6046	1,6125		0,0135	ca. $80^\circ\ \varrho > v$
Hebron	1,600	1,611	1,620			$50-90^\circ\ \varrho > v$

Von N. Sahlbom wurde eine chemische Analyse ausgeführt, die folgende Resultate ergab:

Dichte	P_2O_5	Al_2O_3	Li_2O	H_2O	F	Na_2O	SiO_2	Summe	$-O=F$
3,076	43,40	33,64	7,84	2,18	11,10	2,71	3,50	104,37	99,71

In der Originalarbeit findet sich eine Zusammenstellung von 20 aus der Literatur bekannten Amblygonitanalysen (die neue, von Sahlbom ausgeführte mit einbegriffen). Eine Berechnung des Analysenmaterials läßt durchgehend einen Überschuß von P_2O_5, Al_2O_3, H_2O, z. T. auch F (und Na_2O) bei fehlender Wasserbestimmung gegenüber der von Groth angenommenen Formel: $xPO_4(AlF)Li + yPO_4(AlOH)Li$ erkennen. Außer dem Utö-Mineral untersuchte Backlund noch einige andere Amblygonitvorkommen in physikalischer Hinsicht. Die optischen Bestimmungen wurden mittels Totalrefraktometer im Na-Licht, die Dichtebestimmungen nach der Schwebemethode bei 20° C ausgeführt. In nachstehender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Die angeführten Daten zeigen, daß parallel mit wachsendem Eigengewicht das Brechungsvermögen abnimmt und der optische Charakter sich vom positiven zum negativen ändert, indem $2V$ 90° durchschreitet.

---

1) Nach Des-Cloizeaux unterscheidet sich der Montebrasit vom Amblygonit im engeren Sinne dadurch, daß seine Achsenebene im stumpfen Winkel $a:c$ gelegen ist.

Fundort	Gemessen			Farbe	Opt. Char.	Dichte
	n_α	n_β	n_γ			
Chursdorf b. Penig	1,5783	—	1,5983	grünlich	—(?)	3,101
Montebras	1,5784	1,5953[2]	1,5984	violett	—	3,097
Utö	1,5910	1,6046	1,6125	mattrosa	—	3,065
Caceres	1,5958	1,6075	1,6173	emailleweiß	—	3,055
Hebron	1,5970	1,6081	1,6192	weiß	±	3,049
V: *a* Darwin (Australien)[1] . .	1,5994	1,6095	1,6217	weiß	+	3,042
Rumford	1,5999	1,6105	1,6228	grauweiß	+	3,039
Paris (Maine)	1,6030	1,6135	1,6259	bläulichweiß	+	3,029
Montebras[1]	1,6070	—	1,6300	weiß (opak)	+(?)	3,008

W. T. Dörpinghaus (Archiv für Lagerstätten-Forschung. Heft 16 [1914]) hat die Amblygonit-Zinn-Vorkommen von Caceres in Spanien untersucht. Über die Genesis der Lagerstätte sagt er folgendes aus: Ursprünglich sind Amblygonitlagerstätten entstanden, die als reine Spalten ausfüllende Gänge aufzufassen sind, und wie die Calcium-Fluorphosphatlagerstätten des gleichen Distriktes ihren Ursprung Dämpfen verdanken, die während der Verfestigung aus dem Magma aufstiegen. Sie stellen also eine erste Phase der pneumatolytischen Differentation dar. Erst nach vollendeter Ausscheidung der Phosphate, nachdem deren Gänge entstanden waren, begann die Bildung der Zinnerze, die hier auf metasomatischen Gängen im Sinne Lindgrens auftreten. Der Amblygonit ist triklin-pinakoidal, jedoch wurden wohl ausgebildete Kristalle nicht beobachtet. Er ist von rein weißer Farbe mit ausgeprägtem Perlmutterglanz. Nur am Kontakt mit dem Nebengestein, normalen silurischen Schiefern, die durch Kontaktmetamorphose in Zoisitschiefer umgewandelt sind, und dort, wo auf Spalten Eisenlösungen zirkulierten, erscheint er zuweilen schwach rotgelb; er ist kantendurchscheinend. An der Atmosphäre wird das Mineral unter dem Einfluß der Feuchtigkeit milchig-trüb und undurchsichtig. Seine Härte ist 6, die Dichte 3,04. Der Bruch ist splittrig, die Spaltbarkeit auffällig feldspatähnlich. U. d. M. zeigt es zwischen gekreuzten Nicols Polarisationsfarben, die denen des Quarzes ähnlich sind. Die Auslöschung verläuft spitzwinklig zur Spaltbarkeit. Der optische Charakter ist negativ. Das Mineral fällt u. d. M. durch seinen ausklingenden Zwillingsbau auf; die Zwillingslamellierung erscheint nach zwei einen Winkel von 90°58′ bildenden Flächen. Häufig sind die Individuen durch Zwillingslamellierung verzahnt. Die beiden Systeme senkrecht aufeinanderstehender Zwillingslamellen kreuzen sich im allgemeinen nicht, so daß gitterförmige Struktur kaum vorkommt. Vor dem Lötrohr schmilzt das Mineral, im Röhrchen verknistert es unter Wasserabspaltung, bei höherer Temperatur wird Flußsäure frei. In Schwefelsäure löst es sich schwer, in Salzsäure ist es unlöslich. An absolut reinem Material wurden chemische Analysen ausgeführt, sie ergaben für den spanischen Amblygonit folgende Zusammensetzung:

1) Werte für Brechungsindizes unsicher (Darwin) oder unvollständig (Montebras) wegen starker Zwillingsbildung.
2) In der Originalarbeit irrtümlich 1,5853 angegeben.

	I	II	Mittel
Li_2O	8,96	8,79	8,87
Na_2O	1,50	1,70	1,60
K_2O	kein	kein	kein
Fe_2O_3	0,81	0,76	0,79
Al_2O_3	34,05	34,53	34,29
P_2O_5	46,57	46,12	46,35
H_2O	5,08	5,01	5,04
F	3,10	2,91	3,00
Feuchtigkeit	0,12	0,12	0,12

Unter Vernachlässigung des Eisenphosphates erhält man die Formel: $AlF_3 . 3\,Al(OH)_3 . 7\,AlPO_4 . 2\,Li_3PO_4 . Na_3PO_4$.

Nachstehende Analyse von Amblygonit aus grobkörnigem zersetztem Pegmatit von New-Ross, Lunenburg County, Nova Scotia haben T. L. Walker und A. L. Parsons veröffentlicht (Univer. Toronto Studies, Geol. ser. No. 17, 46—50 [1924]). Sie ist von E. W. Todd ausgeführt worden. Das Mineral bildet im Pegmatit Massen ohne Kristallformen, die einen Durchmesser von einigen Zoll erreichen. Es ist von weißer oder blaßblauer Farbe und vollkommen frei von Einschlüssen. Wie die Analysenresultate zeigen, zeichnet sich das Vorkommen durch ungewöhnlich niedrigen Fluorgehalt und hohen Wassergehalt aus.

P_2O_5	46,62	.328	.328
Al_2O_3	32,92	.323	.325
Fe_2O_3	0,31	.002	
Li_2O	7,45	.248	.329
Na_2O	2,53	.040	
K_2O	0,08	.001	
CaO	2,22	.039	
MnO	0,06	.001	
F	1,38	.073	.783
H_2O	6,38 (× 2)	.710	
SiO_2	1,08		
$F = O$	0,58		
	100,45		
Dichte	2,989		

Als neuen Fundort für Amblygonit nennt R. Koechlin (Tscherm. Min.-petr. Mitt. **30**, 496 [1911]) einen Granitpegmatit in der Nähe von Königswart in Böhmen. Das flache, spätige, viereckige Handstück, das ihm vorlag, war von grünlichweißer Farbe und zeigte deutliche Spaltbarkeit nach zwei Richtungen, die einen Winkel von zirka 75° einschließen. Spektroskopisch wurde Lithium nachgewiesen. Das Verhalten vor dem Lötrohr stimmt mit dem eines Na- und H_2O-haltigen Amblygonits überein. Eine mit der hydrostatischen Wage ausgeführte Dichtebestimmung lieferte den Wert 3,15. Siehe auch die Arbeit von F. Sellner (diese Zeitschr. **59**, 512 [1924]).

W. T. Schaller hat in Am. Journ. Sc. **31**, 48 (1911) ein Mineral beschrieben, das er Natronamblygonit benannte, und dem er auf Grund einer chemischen Analyse die Formel $Na(AlOH)PO_4$ zuschrieb. Er schlägt vor, den Namen Natronamblygonit durch **Fremontit** zu ersetzen (Mineral.

notes. Ser. 3 U. S. Geol. Surv. Bull. **610**, 141—142 und ebenda 143—144 [1916]). Das Mineral stammt aus einem Pegmatit von Fremont County, Colo. Nach Schaller besteht die Amblygonitgruppe aus folgenden Gliedern: Amblygonit $[Li(AlF)PO_4]$, Montebrasit $[Li(AlOH)PO_4]$, Fremontit $[Na(AlOH)PO_4]$ und Durangit $[Na(AlF)AsO_4]$. An einem 35 × 28 × 13 mm großen, dicktafeligen Fremontitkristall bestimmte Schaller die Formen $c\{100\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $z\{120\}$, $e\{021\}$, $h\{101\}$. Die Kristallflächen sind matt und uneben, die Kanten abgerundet. Winkelmessungen konnten nur mit dem Kontaktgoniometer ausgeführt werden. Spaltrisse auf den Flächen $h(\bar{1}01)$, $e(0\bar{2}1)$ und $z(1\bar{2}0)$ entsprechen einer guten Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und einer weniger guten nach $a\{100\}$. Die Farbe des Kristalles ist grauweiß, Dichte = 3,05.

Minervit, $(P_2O_5)_9(Al_2O_3)_7(K_2O)_3(H_2O)_{53}$.

A. Gautier hat diesen Namen für ein wasserhaltiges Aluminiumphosphat vorgeschlagen, das er 1893 in einer mit vielen Phosphatablagerungen animalischen Ursprungs erfüllten Höhle bei Minerve im Tal der Aude entdeckt hatte (siehe diese Zeitschr. **25**, 306 [1896]). Auf Grund einer chemischen Analyse wurde seine Zusammensetzung ursprünglich durch die Formel $[PO_4]_2Al_2 \cdot 7H_2O$ ausgedrückt. A. Carnot (Ann. des min. 8, 319 [1895] und Compt. r. Paris **121**, 151 [1895]) fand in dem Mineral einen beträchtlichen Kaliumgehalt (8,28% K_2O in Minervit von Minerve und 5,80% in Minervit von Algerien). A. Lacroix vereinigt unter dem Namen Minervit alle Alumophosphate von erdigem, kaolinähnlichen Aussehen, die unter dem Einfluß physiologischer Prozesse entstanden sind und der Formel: $x(PO_4Al) \cdot yPO_4(K, Na, NH_4, H)_3 \cdot zH_2O$ entsprechen (Minéral. de la France 4, 466 [1910] und Bull. soc. fr. de minéral. **33**, 34—37 [1910]). Eine von A. Gautier ausgeführte neue Analyse (Compt. rend. ac. sc. Paris **158**, 912—920 [1914]) am Vorkommen von Minerve ergab folgende Resultate:

P_2O_5	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	$(NH_4)_2O$	Fe_2O_3	H_2O
40,40	21,60	7,00	0,30	0,47	0,50	28,73

CaF_2	CaO	Ton und Sand	Summe
0,31	0,13	0,54	99,98%

Verf. hebt hervor, daß seine erste Analyse (von 1893) infolge eines Fehlers 4% zu viel Al_2O_3 ergeben hat. Nach Abzug der Verunreinigungen und Berechnung aller Alkalien als K, aller Sesquioxyde als Al_2O_3 erhält man aus den Resultaten der neuen Analyse die oben angegebene Formel.

In gleicher Weise berechnet, ergibt sich die Zusammensetzung der verschiedenen Mineralien, die A. Lacroix als Minervite bezeichnet, zu:

	I Minervit von Minerve (Gautier 1914)	II Minervit von Réunion (Pisani in Lacroix 1910)	III Minervit von Minerve (Carnot 1895)	IV Palmerit von Monte Alburno (Casorio 1904)	V Minervit von Misserghin (Carnot 1895)
P_2O_5	40,69	41,54	39,70	37,77	39,85
Al_2O_3	21,83	22,20	20,32	23,75	20,59
K_2O	8,58	7,26	9,93	9,20	7,55
H_2O	28,90	29,00	30,05	29,28	32,11
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,10

Somit ist die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Vorkommen nicht identisch: I entspricht der oben angegebenen Formel, II und V entsprechen annähernd der Formel $(P_2O_5)_7(Al_2O_3)_6(K_2O)(H_2O)_{43}$, III und IV der Formel $(P_2O_5)_5(Al_3O_3)_4(K_2O)_2(H_2O)_{31}$; es sind folglich alles ungesättigte Phosphate. Ihre Entstehung erklärt Gautier folgendermaßen: Das ursprünglich basische Ammoniumphosphat des Guano hat sich unter der zersetzenden Wirkung des Wassers und der Kohlensäure in dibasisches und monobasisches Phosphat umgewandelt, aus denen dann unter dem Einfluß von Ton sich die ungesättigten Doppelsalze gebildet haben. Eine Titration mit Alkali ergab, daß 3,5% der gesamten Phosphorsäure in Minervit I als mono- und dibasisches Salz vorhanden ist, die angegebene Formel verlangt 4,65%.

Swedenborgit, $Na(AlO)_2SbO_4$,

ein neues Mineral von Långban, hat G. Aminoff in dieser Zeitschr. (**60**, 262—274 [1924]) eingehend beschrieben.

E. Doppelsalze zwei- und dreiwertiger Metalle.

Churchit, $(Ce, \frac{3}{2}Ca)PO_4 . 2\,H_2O$.

Die Analyse von A. H. Church (1865) führt nach der Berechnung von F. Zambonini (Rivista di Mineral. e Cristall. Italiana, **34**, 3—185 [1916] und Bull. soc. fr. de minéral. **38**, 206—264 [1915]) zu folgenden Verhältnissen:

P_2O_5	Ce_2O_3	$3\,CaO$	H_2O
0,200	0,158	0,032	0,829
1	0,95		4,15

Nimmt man an, daß $3\,CaO$ ein Molekül Ce_2O_3 ersetzen, so erhält man die Formel: $(Ce, \frac{3}{2}Ca)PO_4 . 2\,H_2O$.

Goyazit [Hamlinit(?)].

Diesen Namen gab 1884 A. Damour (Bull. soc. fr. **7**, 204) einem neuen Mineral aus den diamantführenden Sanden von Minas Geraes, Brasilien, dessen Zusammensetzung er auf Grund einer chemischen Analyse durch die Formel $3\,CaO . 5\,Al_2O_3 . P_2O_5 . 9\,H_2O$ ausdrückte. E. Hussak (Tscherm. min. petr. Mitt. **25**, 340 [1906], referiert in dieser Zeitschr. **45**, 428) gibt jedoch an, daß das Originalmaterial Damours einen im Vergleich zum Kalkgehalt sehr starken Strontiumgehalt besitzt. Die Genauigkeit der Trennung des Aluminiumoxyds von der Phosphorsäure nach Damours Methode wurde von E. G. J. Hartley (diese Zeitschr. **34**, 114—115) bezweifelt. W. T. Schaller (diese Zeitschr. **50**, 106—107 und Am. Journ. sc. **43**, 163—164 [1917]) vergleicht die physikalischen Eigenschaften des Goyazits mit denen des Hamlinits ($P_2O_7[Al.2\,OH]_3[Sr.OH]$) und hält die Identität dieser Mineralien für wahrscheinlich. Diese Annahme wird jedoch von O. C. Farrington (Am. J. Sci. **41**, 355—360 [1916] und ebenda **43**, 420 [1917]) nicht unterstützt, da er die Ungenauigkeit in Damours analytischen Bestimmungen nicht für bewiesen hält. A. de Gramont, der auf Veranlassung von A. Lacroix ein Goyazitkörnchen (0,01 g) spektroskopisch untersuchte (Bull. soc. fr. de minéral. **40**, 26—34 [1917]), stellte mit Sicherheit fest, daß im untersuchten Material

unter den Erdalkalimetallen Strontium vorherrscht; Calcium ist auch anwesend, Barium und Kupfer wohl nur in Spuren.

E. T. Wherry (Proceed. U. S. Nation. Museum, **51**, 81—88 [1916]) empfiehlt, für die isomorphe Serie der Mineralien von der allgemeinen Zusammensetzung $R'_2O . 8H_2O . 3Al_2O_3 . 2P_2O_5$ den Namen **Hitchcockit** zu wählen (vorgeschlagen von Shepard 1856). Goyazit und Hamlinit mit $R' = \frac{1}{2}Sr$ müßten demnach den Namen Strontiohitchcockit erhalten, Gorceixit mit $R' = \frac{1}{2}Ba$ den Namen Bariohitchcockit (siehe jedoch weiter unten), das Mineral mit $R' = K$ den Namen Kaliohitchcockit usw. (siehe auch diese Auszüge **59**, 585).

Crandallit, $CaO . 2Al_2O_3 . P_2O_5 . 5H_2O$,

ein neues Mineral aus dem Minendistrikt Tintic, Utah, ist nach G. F. Loughlin und W. T. Schaller (Amer. J. sci. **43**, 69—74 [1917]) vermutlich ein Umwandlungsprodukt des Goyazits (Hamlinits). Es kommt in dichten, weißlichen, spaltbaren Massen vor, die das Aussehen von feinkörnigem Calcit oder Dolomit haben. Die Spalttafeln bestehen aus mikroskopischen, meist zu radialstrahligen Gruppen vereinigten Fasern mit anscheinend gerader Auslöschung und negativem Charakter. Brechungsindex im Minimum = 1,585, im Maximum = 1,595. Die Doppelbrechung schwankt zwischen 0 und 0,01. Im gepulverten Material fanden sich auch Blättchen mit unregelmäßigen oder schwach angedeutet hexagonalen Umrissen; sie erwiesen sich als einachsig positiv mit den Brechungsindizes 1,605 ± 0,005 und 1,62. Vor dem Lötrohr dekrepitiert das Mineral, blättert sich auf und schmilzt dann zu weißem undurchsichtigem Email; im Röhrchen gibt es Wasser; in Säuren ist es löslich. Eine quantitative Analyse ergab nach Abzug des Unlöslichen (SiO_2 und $BaSO_4$):

Al_2O_3	38,71	.379	.379
CaO	7,50	.134	.178
SrO	2,21	.021	
MgO	0,94	.023	
P_2O_5	27,09	.191	.215
SO_3	3,80	.047 (: 2)	
H_2O^-	1,29	.072	—
H_2O^+	18,86	1,048	1,048
	100,40		

Außerdem wurden noch Spuren von seltenen Erden (Ce?) nachgewiesen. Aus den Resultaten leitet Verf. die oben angegebene Formel ab, wobei Ca z. T. von Sr und Mg ersetzt ist und die Phosphorsäure z. T. von Schwefelsäure.

Gorceixit, $BaO . 2Al_2O_3 . P_2O_5 . 5H_2O$.

W. T. Schaller hat in älteren Arbeiten (Am. J. sci. **32**, 359 [1911] und U. S. Geol. Surv. Bull. **509**, 76 [1912], siehe auch diese Zeitschr. **50**, 106—111) die Ansicht ausgesprochen, Gorceixit sei das Barium-Äquivalent von Goyazit (Hamlinit) und seine Formel müsse geschrieben werden: $2BaO . 3Al_2O_3 . 2P_2O_5 . 7H_2O$. Eine Nachprüfung der Resultate der Originalanalysen (loc. cit. bei Crandallit) ergab jedoch Werte, die eher der Formel $BaO . 2Al_2O_3 . P_2O_5 . 5H_2O$ entsprechen.

In der Favas von Brasilien kommt nach O. C. Farrington ein Barium-Aluminiumphosphat vor, das noch saurer ist als Gorceixit (Geol. soc. America Bull. **23**, 728 [1912], referiert in dieser Zeitschr. **55**, 412 [1915]).

Pseudowavellit

benannte H. Laubmann (Geognostische Jahreshefte **35**, 193—204 [1922]) ein dem Wavellit ähnliches Mineral. Es kommt im Amberg-Auerbacher Erzkörper vor, sitzt entweder als jüngste Bildung auf Wavellit oder auf zerfressenem Erz. Meist bildet es kleinwarzig-radialstrahlige oder kristallinisch-stalaktitische Massen von milchweißer Farbe. U. d. M. zeigt sich ein Haufwerk von radialfaserigen Aggregaten, die an einen ursprünglich gelartigen Zustand erinnern. An einem Exemplar kristallinischer Aggregate konnten die charakteristischen Eigenschaften verhältnismäßig vollständig und einwandfrei bestimmt werden. Das Mineral ist farblos, in dicken Schichten undurchsichtig, weiß. Es zeigt prismatische Entwicklung nach einem trigonalen Prisma. Nach der Basis ist es vollkommen spaltbar. Spaltblättchen von trigonalem Umriß zeigen ein positives einachsiges Achsenbild. Der Charakter der Hauptzone ist positiv, die Auslöschung gerade. Die Doppelbrechung ist zirka 0,015, die Lichtbrechung liegt zwischen 1,627 und 1,655. In verdünnter und konzentrierter Salz- oder Salpetersäure, auch heißer, ist es so gut wie unlöslich; ebenso verhält es sich gegen Alkali. In heißer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich auf. Auf Veranlassung von F. Henrich wurde von Kieffer eine quantitative Analyse ausgeführt, die folgende komplizierte Zusammensetzung ergab:

Al_2O_3	Edelerd.	Fe_2O_3	CaO	BaO	P_2O_5	H_2O	Summe
28,18	1,02	5,79	16,86	0,67	30,10	18,76	101,38%

In den Edelerden wurden Yttrium und Erbium nachgewiesen.

Lazulith, $[PO_4]_2[Al.OH]_2(Mg, Fe)$.

Calciumhaltigen Lazulith fand Th. L. Watson (J. Washington Ac. sci. **11**, 386—391 [1921]) in einem Sandstein »Itacolumit« von Graves Mt., Georgia. Der Habitus der Kristalle ist spitzpyramidal, die Farbe azurblau. Zwillinge sind häufig. Das Mineral ist optisch negativ mit großem Achsenwinkel $n_\alpha = 1,604$, $n_\beta = 1,633$, $n_\gamma = 1,642$. $\varrho < v$. Die Resultate einer chemischen Analyse nach Abzug von 6% SiO_2 auf 100 berechnet lauten (I):

	MgO	CaO	FeO	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	Dichte
(I)	9,64	3,30	4,24	36,02	40,61	6,19	2,958
(II)	8,6	3,0	3,9	32,0	45,8	5,8	

Verf. leitet aus ihnen die Formel ab: $Mg_4CaFeAl_{12}(OH)_{12}[PO_4]_{12}$; ihr entspricht die oben angegebene Zusammensetzung (II).

Türkis, $[PO_4]_4Al_2[AlO]_4(Cu, Fe).9H_2O$.

H. Michel (Mitteil. des Vereins Deutscher Schmucksteinfreunde E. V. Crefeld. Nr. 8 [1921]) erwähnt ein Vorkommen, auf dem sich der Türkis in zwar kleinen aber gut ausgebildeten Kristallen findet. Der Fundort liegt bei der Station Lynch, Campbell Co. im Staate Virginia in Nordamerika. An den etwa $\frac{1}{3}$ mm großen Kriställchen, die zu kugeligen Gebilden vereinigt sind, gelang es außer den optischen Eigenschaften und dem Kristallsystem auch die chemische

Zusammensetzung zu bestimmen: 3 Moleküle Tonerde, 2 Moleküle Phosphorpentoxyd und 1 Molekül Kupferoxyd mit geringer Eisenoxydbeimischung, dazu 9 Molekül Wasser.

Childrenit, $PO_4Al(OH)_2(Fe, Mn).(H_2O$.

Als erstes deutsches Childrenitvorkommen nennt F. Kolbeck (Centralbl. f. Min. 1908, 333—335) das Vorkommen im Lithionitgranit des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge, an dem er die Formen $m\{110\}$, $s\{121\}$, $a\{100\}$ durch Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer feststellte. F. Slavik (Bull. intern. de l'ac. des sc. de Bohême 1914 No. 4) beobachtete an einem Kristall vom gleichen Fundorte außer den oben erwähnten Formen noch das für Childrenit neue Prisma $u\{140\}$ in ziemlich breiten, jedoch schlecht reflektierenden Flächen. Folgende Messungsresultate sind in der Arbeit angegeben:

	Gemessen	Berechnet $a:b:c = 0,77801:1:0,52575$ (Dana)
$s(121):s'(1\bar{2}1)$	81° 51′	82° 7½′
$:s'''(\bar{1}21)$	49 44	49 56½
$:a(100)$	65 45	65 2
$m(110):a(100)$	37 49	37 53
$:m'(1\bar{1}0)$	76 34	75 46

Ebenfalls aus dem Greifensteiner Lithionitgranit stammt das dem Childrenit chemisch verwandte neue Phosphat

Roscherit, $(PO_4)_2[AlOH](Fe, Mn, Ca)_2 . 2H_2O$,

das Fr. Slavik (ebenda) nach dem Sammler und Kenner der Ehrenfriedersdorfer Mineralien, W. Roscher, benannte. Es kristallisiert monoklin und zeigt zwei Hauptausbildungstypen: 1. Kurze Säulchen, die zirka 1 mm messen und einen achteckigen oder durch Zurücktreten von $\{010\}$ fast sechseckigen Umriß zeigen; außer den drei Pinakoiden a, b, c und dem Prisma $m\{110\}$ fand Verf. an zwei Kristallen $d\{\bar{1}01\}$ als schmale Abstumpfung der Kante $(001):(\bar{1}00)$; 2. dünnere Tafeln nach $\{001\}$ mit einem länglich-rechteckigen, orthodiagonal verlängerten Umriß; $\{110\}$ ist untergeordnet. Fünf Kristalle wurden gemessen, da jedoch nur die Orthopinakoide gute Reflexe gaben, sind die Messungsresultate nicht genau; sie lauten:

	Mittelwerte	Grenzwerte
$a(100): c(001)$	80° 10′	80° 0′—80° 21′
$: b(010)$	90 27	87 58 —91 24
$: d(10\bar{1})$	52 2	51 43 —52 21
$: m(110)$	42 48	42 14 —43 27
$c(001): b(010)$	90 7	— —

Das Achsenverhältnis berechnet sich daraus zu $a:b:c = 0,94:1:0,88$; $\beta = 99° 50'$. Fast vollkommene Spaltbarkeit nach (001), deutliche nach (010). Härte = 4½. Dichte = 2,916. Der mittlere Brechungsindex = 1,625 bis 1,63, die Doppelbrechung mittelstark. $n_\beta/c = 15°$; $n_\alpha = b$. $2E_{Na} > 120°$. Absorption $n_\gamma > n_\beta > n_\alpha$. Pleochroismus: n_α = gelb ins olivengrünliche, n_β = braungelb, wenig grünlich, n_γ = kastanienbraun. Gekreuzte Dispersion;

$\varrho > v$. K. Preis führte am Mineral eine chemische Analyse aus und erhielt folgende Resultate:

		Nach Abzug d. Unlösl. auf 100 berechnet	Mol.-Verh.
P_2O_5	35,98	38,00	.2675
Al_2O_3	13,01	13,75	.1345
FeO	9,58	10,13	.1410
MnO	13,70	14,47	.2040
CaO	10,87	11,48	.2047
Alkalien	Sp.	—	—
H_2O	11,52	12,17	.6757
Unlösl.	4,58	—	—
	99,24%	100,00	

$R'' = Mn, Fe, Ca$ im Verhältnis 3 : 2 : 3.

Über die neuen Mineralien:

Phosphoferrit, $H_3PO_4 . 3PO_4 . 4\frac{1}{2}R''$ und

Xanthoxen, basisches Eisenoxydphosphat mit geringem Mangan- und Kalkgehalt, siehe H. Laubmann und H. Steinmetz (diese Zeitschr. 55, 523—5?? [1920]).

Dussertit, $[AsO_4]_2(Fe, Al)_3(Ca, Mg)_3[OH]_9$.

Dieses neue Mineral hat J. Barthoux (Compt. rend. ac. sc. Paris 1925, I, 299—301) beschrieben. Er fand es in einem grünlichen Gestein von Djebel Debar, einem nordöstlich von Hammam Meskhoutine, Provinz Constantine, gelegenem Berge. Es tritt in kleinen, nach der Basis abgeplatteten Kriställchen von rhomboedrischer oder hexagonaler Symmetrie auf, bildet auch feinkristalline Krusten und Anhäufungen, die mit lamellarem, schwammartigem Quarz innig verwachsen sind. Die Zusammensetzung des Minerals wurde durch eine chemische Analyse ermittelt; die Resultate lauten (berechnet nach Abzug von SiO_2):

As_2O_5	Fe_2O_3	FeO	CaO	Al_2O_3	MgO	SO_3	Cl	H_2O	Summe
31,90	31,24	0,52	22,03	2,37	0,34	1,08	Sp.	10.61	100,09

Parallelanalysen zeigten Schwankungen in Gehalt von MgO, CaO, Al und Cl; doch ist die Summe der ($MgO + CaO$)-Moleküle konstant. Dichte = 3,75. Härte = 3,5. Die Brechungsindizes liegen zwischen 1,80 und 1,88, die Doppelbrechung ist annähernd 0,012; das Mineral ist optisch negativ, die Farbe im Dünnschliff gelblichgrün mit merklichem Pleochroismus, heller in Richtung von n_α. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Arseniosiderit = Mazapilit (?), $6\,CaO . 4\,Fe_2O_3 . 3\,As_2O_5 . 9\,H_2O$ (?).

E. S. Larsen (Americ. Min. 3, 12—13 [1918]) unterwarf einer mikroskopischen Prüfung typisches Material von den Originalfundorten; es ergab sich, daß die beiden Mineralien einander sehr ähnlich sind, obwohl die veröffentlichten Analysen einen größeren Unterschied zeigen als von guten, an reinem Material ausgeführten Analysen zu erwarten wäre; vielleicht enthielt das Analysenmaterial des Arseniosiderits von Romanché eine geringe Beimengung von Hämatit (?). Larsen gibt folgende Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden Minerale:

	Arseniosiderit	Mazapilit
Fundort	Romanché, Frankreich	Jesus Maria Mine, Mazapila, Mexiko
Zusammensetzung	$6\,CaO.4\,Fe_2O_3.3\,As_2O_5.9\,H_2O$(?)	$6\,CaO.4\,FeO_3.4\,As_2O_5.12\,H_2O$
Farbe	gelblichbraun	schwarz. Auf Bruchflächen tief bräunlich rot
Strich	gelblichbraun	ockergelb
Härte	1 bis 2(?)	4,5
Dichte	3,520	3,567—3,582
Habitus	faserig	prismatische Kristalle
opt. Charakter	einachsig(?) —	einachsig(?) —
n_α, n_β, n_γ	1,792, 1,870, 1,870 alle ± 0,005	1,815, 1,898 1,898 alle ± 0,005
opt. Orientierung	n_α senkrecht zur Faserrichtung	
Pleochroismus	n_α = sehr blaß bräunlichrot, fast farblos $n_\beta = n_\gamma$ = bräunlichrot	n_α = nahezu farblos, sehr blaß bräunlich $n_\beta = n_\gamma$ = dunkel rötlichbraun

Die Unterschiede in Farbe und Härte lassen sich dadurch erklären, daß die Farbe einer faserigen Varietät näher ist derjenigen des Striches und ihre Härte scheinbar geringer. Der Name Arseniosiderit hat die Priorität.

F. Doppelsalze ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle.

Unter den Phosphatmineralien aus dem Greifensteiner Granit, die Fr. Slavik (Bull. intern. de l'ac. des sc. de Bohême 1914 No. 4) untersuchte, befanden sich äußerlich dem Herderit ähnliche Kristalle. Obwohl nur spärliches Material vorhanden war, konnte doch mit Sicherheit festgestellt werden, daß ein neues Mineral vorliegt. Slavik gab ihm den Namen

Lacroixit, $2\,NaR''(AlO)PO_4F.H_2O$(?).

Mit dem zweikreisigen Goniometer wurde ein Kristall gemessen, der mit sieben zugänglichen Flächen einem Granitstückchen in einem Drusenraum aufsaß. Die Resultate werden wie folgt angegeben:

Fläche	φ	ϱ
1	—	0° 0′
2	180° 0′	71° 40′—72° 27′
3	—	(80° 39′)[1]
4	72° 10′— 75° 28′	20° 43′—21° 56′
5	139 9 —140 28	87 31 —88 14
6	72 38 — 75 58	41 58 —43 5
7	(0° 0′)	53 30 —55 0

1) Sehr schlecht entwickelte Fläche.

Morphologisch ist also der Kristall anscheinend eine rhombische Kombination der drei Formen {111} = 1, 2, 5, 6; {110} = 3, 4; {010} = 7 mit $a:b:c = 0{,}82:1:1{,}60$; da jedoch nur zwei Flächen der anscheinend rhombischen Pyramide deutliche Spaltbarkeit zeigen (die Flächen 1 und 2), entspricht {111} vermutlich einer Kombination monokliner Formen bei pseudorhombischer Ausbildung des Kristalles. Außerdem wurden noch zwei Kristallbruchstücke gemessen (ebenda 1915); das eine wies p {111} und m {110} auf, das zweite p, m und q {131}. Messungsresultate:

		Gemessen	Berechnet $a:b:c = 0{,}796:1:1{,}568$
I	$p(111):m\ (110)$	*21° 40′	—
	$m(110):m'(1\bar{1}0)$	*77 3	—
	$:p'\ (1\bar{1}1)$	78 13	77° 59′
	$p(111):p'\ (1\bar{1}1)$	71 0	70 44½
II	$p(111):p'\ (1\bar{1}1)$	70 53	70 44½
	$:q\ (131)$	28 58	29 28½

Spaltblättchen zeigen im konvergenten Licht den schiefen Austritt einer optischen Achse. Lacroixit ist gelblich, hellgrünlich oder fast weiß; der Glasglanz geht bisweilen etwas in Fettglanz über. Härte = 4. Dichte = 3,126. Mittlerer Brechungsindex = approx. 1,57. An schwach durchscheinenden, etwas fettglänzenden, einer beginnenden Umwandlung verdächtigen Bruchstücken größerer Kristalle wurde von A. Jílek eine quantitative Analyse ausgeführt, deren Ergebnisse wie folgt angegeben werden:

P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	Li_2O
28,83	18,87	Sp.	8,43	19,46	Sp.	14,92	Sp.

F	Glühverl.	SiO_2	Summe nach Abzug von $O = F_2$ (2,75%)
6,53	5,46	0,95	100,70%

Nach Abzug von SiO_2 und Umrechnung auf 100% erhält man:

	P_2O_5	Al_2O_3	MnO	CaO	NaF	$NaOH$	H_2O
	28,92	18,92	8,45	19,51	14,47	5,51	4,22
Mol.-Verh.	.2036	.1851	.1192	.3483	.3444	.1379	.2343
			.4675		.4823		

Bei Annahme isomorpher Vertretung von Ca—Mn und F—OH ist das Verhältnis $Na(F, OH):(Ca, Mn)O:Al_2O_3:P_2O_5:H_2O$ annähernd = 8 : 8 : 3 : 3 : 4. Die daraus resultierende, komplizierte Formel hält Verf. nicht für definitiv festgestellt, da das Analysenmaterial nicht einwandfrei frisch war. Vielleicht läßt sich die Zusammensetzung des Lacroixits durch die einfachere Formel $2\,NaR''(AlO)PO_4F.H_2O$ ausdrücken. J. Stĕrba-Böhm unterwarf ein durchsichtiges Kristallfragment einer spektroskopischen Prüfung; er konstatierte Aluminium als wesentlichen Bestandteil, ferner Natrium, Lithium, Calcium, sodann Beryllium in kaum nachweisbaren Spuren. Mangan wurde nicht gefunden, während Jílek in seinem Analysenmaterial 8,43 MnO gefunden hatte. Es bleibt ungeklärt, ob im Lacroixit Mn und Ca sich isomorph vertreten

können, wobei *Mn* gänzlich fehlen kann, oder ob in den zur chemischen Untersuchung verwendeten Lacroixit bei beginnender Umwandlung eine Manganverbindung eingedrungen war.

Ježekit, $[PO_4]_2F_2[OH]_2Al[AlO]CaNa_4$.

Diesen Namen gab Fr. Slavik (Bull. intern. de l'ac. des sc. de Bohême 1914, No. 4) einem früher für Epistilbit gehaltenen Mineral, das er in den Drusenräumen des Greifensteiner Granits fand. Es ist farblos, glasglänzend und bildet monokline, vertikalsäulige und zugleich nach {100} abgeplattete Kristalle. Konstatiert wurden die Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{012\}$, $e\{\bar{1}01\}$, $d\{102\}$ und $g\{104\}$(?). Sieben Kristalle ergaben nachstehende Winkelwerte:

	Gemessen	Berechnet $a:b:c = 0{,}8959:1:1{,}0241$ $\beta = 105^\circ 31\frac{1}{2}'$
$a(100):m\,(110)$	*40° 48′	—
$:c\,(001)$	*74 28½	—
$c(001):q\,(011)$	*44 37	—
$:r\,(012)$	26 10	26° 15½′
$:b\,(010)$	88 16	90 0
$:m\,(110)$	79 3	78 19
$:e\,(\bar{1}01)$	57 37	57 47
$:d\,(102)$	25 52	25 32
$:g\,(104)$	15 52	14 21
$m(110):m'(1\bar{1}0)$	81 20	81 36
$:r\,(012)$	62 26	61 55
$b(010):a\,(100)$	89 33	90 0
$:m\,(110)$	49 2	49 12

Seltener kommen dünne bis nadelförmige Kristalle vor. Härte = 4½. Dichte = 2,940. Vollkommene Spaltbarkeit nach (100), unvollkommene nach (001). Optische Orientierung: $b = n_\beta$, $n_\alpha/c = 29^\circ$ im stumpfen Winkel β. Optische Achsenebene = (010); auf (001) der schiefe Bisektrixaustritt eines nicht großen Achsenwinkels bemerkbar. $n_\alpha = 1{,}55$, $n_\beta = 1{,}56$, $n_\gamma = 1{,}59$. Chemisch analysiert wurde der Ježekit von E. Skarnitzl, die erhaltenen Resultate sind:

		Mol.-Verh.		
P_2O_5	30,30	.2134		1,01
Al_2O_3	21,92	.2096		1,00
Fe_2O_3	Sp.	—		—
CaO	13,50	.2403		1,15
Na	18,71	.8117	8239	3,93
Li	0,86	.0112		
F	8,15	.4278		2,04
OH	7,26	.4268		2,01
	100,70%			

A. Lacroix (Bull. de la soc. fr. de minéral. **14**, 187 [1891] und mit A. Carnot, ebenda **31**, 149—152 [1908]) hatte einem neuen Phosphat-

mineral aus dem bekannten Amblygonitfundort Montebras den Namen Morinit gegeben. Es bildet kristalline rosenrote Massen, auf denen monokline, nadelförmige, blaßrote bis weiße Kriställchen sitzen. Slavik ist der Meinung, daß die dem derben Morinit aufgewachsenen Nädelchen ebenfalls dem Ježekit angehören.

G. Doppelsalze von Phosphaten usw. mit Sulfaten.

Svanbergit, ein Strontium (Calcium) Aluminium-Sulfophosphat.

Dieses seltene, bisher nur von schwedischen Fundorten bekannte Mineral fand A. Lacroix (Bull. soc. fr. de minéral. **41**, 14—21 [1918]) in einem Gestein von Chizeuil (Saône et Loire) neben Pyrit, Kupferkies, Pyrophyllit, Kaolinit, Andalusit, Diaspor und Korund. Es tritt durch seine gelbe Farbe im weißen Gestein deutlich hervor. Einige gut ausgebildete Kristalle wurden geprüft und an ihnen die Formen konstatiert: $\{10\bar{1}1\}$ (mit einem Winkel von nahezu 90°), $\{40\bar{4}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{50\bar{5}1\}$(?) und $\{0001\}$. Das Mineral besitzt vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Es ist optisch einachsig positiv. Die Lichtbrechung ist ähnlich wie bei Quarz, die Brechungsindizes liegen zwischen 1,65 und 1,64. Dichte = 3,14. Qualitative Versuche ergaben Phosphorsäure, Schwefelsäure und Aluminium; spektroskopisch wurde Strontium nachgewiesen, auch Calcium, doch glaubt A. de Gramont, der die spektroskopische Untersuchung ausführte, daß Svanbergit von Chizeuil relativ weniger Calcium enthält als das schwedische Vorkommen dieses Minerals.

Phosphophyllit, $3\,R_3P_2O_8 + 2\,AlOH.SO_4 + 9\,H_2O$,

ist ein neues Mineral, das H. Laubmann und H. Steinmetz im Hagendorfer Pegmatit, unweit Pleystein, entdeckt haben (diese Zeitschr. **55**, 523 bis 586 [1920]).

Über Destinezit siehe S. 584—586.

Beudantit, $[AsO_4][SO_4]Pb[Fe.2\,OH]_3$,

fand R. Koechlin unter dem ihm zugeschickten Mineralien von Ljubija bei Prijedor, Bosnien (Tschermaks. min. p. Mitt. **35**, 1—12 [1921]). Es waren glänzende, $\frac{1}{2}$ mm bis höchstens 2 mm große würfelähnliche Rhomboeder mit Basis von rotbrauner bis schwarzer Farbe, durchsichtig bis undurchsichtig; sie bilden krustenartige Drusen auf Kluftflächen in zelligem Limonit. Das Mineral wurde durch den Nachweis von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Eisen, Blei und Wasser bestimmt. Zu einer Messung waren die Kristalle nicht geeignet; es gelang auch nicht Spaltblättchen für eine optische Untersuchung zu erhalten. Dagegen zeigte ein dreieckiges Spaltblättchen eines Dernbacher Beudantites deutliche Schalenbildung, wobei der Kern gelbgrün durchsichtig, die Hülle dunkelbraun, fast undurchsichtig war. Der Kern zeigte zwischen gekreuzten Nicols Felderteilung nach den Winkelhalbierenden des Dreiecks, in jedem Felde war die Auslöschung parallel und senkrecht zum Rande des Blättchens.

In der Arbeit von E. S. Larsen (U. S. Geol. Surv. Bull. 679 [1921]) finden sich folgende neuen optischen Daten für Phosphate, Vanadate, Arsenate und Antimonate dreiwertiger Metalle.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Cervantit $[SbO_4]Sb$	Cornwall, England			$n = 1,88 \pm 0,02$	Isotrop, teilweise doppelbrechend.
	Kern County, Calif.			$n = 1,98 \pm 0,01$ ungefähr	
				$n = 1,99 \pm 0,01$	Gelbes, erdiges Umwandlungsprodukt von Stibnit. Amorph.
	West-Australien			$< 1,91$ $> 1,91$ variabel	Sehr feinfaserig mit starker Doppelbr. und $n_\gamma \parallel$ Fasern.
	Fords Creeks, N.-S.-Wales				Nicht homogen. Z. T. zieml. starke Doppelbr. mit $n > 1,98$, z. T. $n > 1,98$.
	Utah			$n_\beta = 2,05 \pm 0,03$	Undeutlich doppelbr.
Cervantit? aus der Sammlung von California State Mining Bureau	Knoppenberg, Österreich	—	15° ± 1°	1,83 2,04 2,04 alle ± 0,02	Leistenförmige Kr. mit n_α senkrecht zur Tafelebene und $n_\gamma \parallel$ Längsrichtung (wahrscheinl. ein Karbonat).
				$n = 2,06 \pm 0,02$ schwache Doppelbr.	Fasern.
Pucherit $[VO_4]Bi$	Schneeberg, Sachsen	—	19° ± 5°	für Li 2,41 2,50 2,51 alle ± 0,02	$n_\alpha = c$ senkrecht zur Spaltbarkeit. $\varrho < v$.
Metavariscit[1] (ursprünglich als Variscit angesprochen) $[PO_4]Al.2H_2O$	Lucin, Utah	+	55° ± 3°	1,551 1,558 1,582 alle ± 0,003	Smaragdgrüne, prismatische, tafelige Kr. Im Pulver fast farblos. $\varrho < v$. $n_\alpha = a$, $n_\beta = b$, $n_\gamma = c$. Keine Spaltbarkeit.
Lucinit = Variscit[1] $[PO_4]Al.2H_2O$	Lucin, Utah	—	57° ± 1°	1,563 1,585 1,592 alle ± 0,003	Smaragdgrüne, oktaedrische Kr. $\varrho < v$.
Zepharovichit $[PO_4]Al.3H_2O$	Trenic, Böhmen			$n = 1,55 \pm 0,01$ Doppelbr. um 0,01—0.02	Gelblich. Kryptokristall. Unreiner Wavellit(?).
Coeruleolaktit $3Al_2O_3.2P_2O_5.nH_2O$	Whiteland Township, Chester Co. Pa.	+		$\omega = 1,580$, $\varepsilon = 1,588$ $\pm 0,005$	Fasern mit gerader Auslöschung und positiver Längsricht.

1) Siehe S. 573.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Sphaerit[1] $5Al_2O_3 . 2P_2O_5 . 16H_2O$(?)	Cerhovitz, Böhmen	—	groß	1,562 1,576 1,588 alle ± 0,003	Sphärische Massen weißer Fasern mit n_γ ‖ Längsricht.
Vashegyit $3Al_2O_3 . 2P_2O_5$ $18 \pm H_2O$	Vashegy, Ungarn			1,48 ± 0,001 Doppelbr. um 0,02	Fasern mit + Längsr.
Strengit $[PO_4]Fe''' . 2H_2O$	Bei Gießen, Deutschland	+	sehr klein	1,708 1,708 1,745 alle ± 0,01	$\varrho > v$ stark, Fasern mit positiv. Längsr. Blaßrote Kr.
	Lexington, Va.	+	29° ± 1°	1,730 1,732 1,762 alle ± 0,003	$\varrho < v$ sehr stark. Blaßrote Kr.
	Stewart-Mine, Pala, Calif.	—	mäßig	1,697 1,714 1,722 alle ± 0,005	Blaue Fasern, n_α = sehr blaß violett, n_β = violett, n_γ = tiefblau.
	Angelardite, La Vilate, Frankreich			1,710 1,730 ± 0,005	Sehr fein kristallin. Pleochroitisch.
Dufrenit $2Fe_2O_3 . P_2O_5 . 3H_2O$	Sachsen	+	mittelgroß bis 90°	1,830 1,840 1,885 alle ± 0,005	Kristalle mit zonaler Struktur u. schwankend. opt. Eigensch. Typus A (am häufigsten): $\varrho > v$, n_α ‖ Längsricht. n_α = grün, bei klein. Achsenwinkel bräunlich. n_β = sehr blaß gelblich bis nahezu farblos, n_γ = dunkel rötlichbraun[2].
		—	groß		Typus B: $\varrho < v$, sonst wie A[2].
		+	klein bis groß	Ein Fragment zeigte: $2V$rot $= 28° \pm 3°$ $2V_{Na} = 36° \pm 3°$ $n_\alpha = 1,840$	Typus C: $\varrho < v$, n_α = licht gelblichbraun, n_β = dunkelbraun[2].
Dufrenit (Kraurit)	Uelersreuth bei Hof	+	meist groß (variabel)	1,840 1,845 1,89 ± 0,005 ± 0,01	Ähnl. Typus C: Dunkelgrüne Fasern bilden traubenartige Krusten. $\varrho < v$. n_α = blaß gelblich, n_β = dunkel rötlichbraun bis dunkelgrün. n_β ‖ Längsrichtung[2].

1) Nach F. Slavik (Bull. intern. de l'ac. sc. de Bohême, 1918) hat Sphaerit vom Originalfundorte, Zaječov bei Zbiroh die Lichtbrechung = 1,563 parallel zur Vertikalachse und 1,575 senkrecht dazu. Die Auslöschung ist gerade. Die Hauptzone optisch negativ.

2) n_γ senkrecht zur Spaltebene.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Koninckit $[PO_4]Fe.3H_2O$	Visé, Belgien			$n = 1,65 \pm 0,01$	Blaßgelb im Pulver. Isotrop (?).
	Richelle bei Visé, Belgien	—		$n = 1,65 \pm$	Gelbe Kruste. Amorph(?)
				1,645 1,656	Farblose Fasern mit negat. Längsrichtung.
Purpurit $(Mn, Fe)_2O_3.P_2O_5.H_2O$	Oxford County, Maine	+	38° ±	1,92 ± 0,002 Doppelbr. um 0,04	n_α = graulich, $n_\beta = n_\gamma$ = tief blutrot. n_α = senkrecht zur vollkommenen Spaltbarkeit.
	Peru, Maine	+	mäßig	1,85 1,86 1,92 alle 0,02	Stark pleochroitisch.
Rhabdophanit $(Y, Er, La, Di)_2O_3.P_2O_5.2H_2O$	Salisbury, Conn.			$\omega = 1,654$, $\varepsilon = 1,730$ } ±,003	Farblose Fasern mit positiver Längsricht.
Liskeardit $AsO_4(Al, Fe).8H_2O$	Liskeard, Cornwall, England	+	um 90°	im Mittel 1,661 1,675 1,689 alle ± 0,005	Klare, hellgrüne Kruste, radiale Fasern. $n_\gamma \parallel$ Längsrichtung.
Skorodit $AsO_4Fe.2H_2O$	Nassau, Deutschland	+	62° ± 5°	1,765 1,774 1,797 alle ± 0,01	Blaßgrüne, glasige Kr. mit variablen opt. Eigenschaften. $\varrho > v$.
	Red Mountain, Colo.			1,785 ± 0,005 Doppelbr. zieml. stark	Blaßgrünliche, sehr feinfaserige Kruste.
	Laurium, Griechenland	+	mäßig	1,790 ± 0,005 Doppelbr. 0,03	Grüne Kr. mit oktaedr. Habitus. $\varrho > v$ sehr stark.
		+	70° ± 5°	1,784 1,793 1,812 alle ± 0,003	
	Marble Valley, Cornwall, England	—	sehr groß	1,74 ± 0,01 Doppelbr. 0,03 ±	Kleinnier. Überzug auf blaßgrün. radial. Fasern. Etwas schwankend. opt. Eigensch. $\varrho < v$ stark. Längsrichtung +.
	Black Pine, Idaho	+	mäßig	1,738 1,742 1,765 alle ± 0,005	Lauchgrüne, weintraubenartige Kruste aus radialen Fasern. $\varrho > v$ stark. Schiefe Auslösch. Enthält: $Fe_2O_3 = 34,02$, $Cr_2O_3 = 0,32$, $P_2O_5 = 4,80$, $As_2O_5 = 44,40$, $H_2O^- = 5,08$, $H_2O^+ = 12,25$.
	Cornwall, England	—	um 90°	1,810 ±,003 1,880 1,925 ± 0,005	Feine, glänzend grüne Kr.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Skorodit $AsO_4Fe.2H_2O$	Kuira, Bungo, Japan	+	62° ± 5°	1,888 1,895 1,915 alle ± 0,003	Blaßgrüne Kr. $\varrho > v$ stark.
Wavellit $2[PO_4]Al.Al(OH)_3.5H_2O$	Böhmen	+	groß	1,525 1,534 1,552 alle ± 0,003	$\varrho > v$.
Florencit $[PO_4](Al, Ce).Al(OH)_3$	Minas Geraes, Brasilien	+	ein-achsig	$\omega = 1{,}680 \pm 0{,}01$ Doppelbr. um 0,005	Lichtbraune Kristallkörner.
Peganit $2[PO_4]Al.2Al(OH)_3.3H_2O$	Striegis, Sachsen	—	53° ± 3°	1,562 1,583 1,587 alle ± 0,003	Im Dünnschliff farblos. Gerade Auslösch.
Kakoxen $2[PO_4]Fe.2Fe(OH)_3.9H_2O$	Vogtland, Sachsen	+	ein-achsig	$\omega = 1{,}580$, $\varepsilon = 1{,}643$ } ± 0,003	Gelbliche Fasern. ω = blaßgelb, ε = kanariengelb, z. T. höhere Brechungsindizes.
	Trenic, Böhmen	+	ein-achsig	$\omega = 1{,}580$, $\varepsilon = 1{,}640$ } ± 0,003	Radiale Fasern; pleochr. in Gelb.
	Tonopah Nev.	+	ein-achsig	$\omega = 1{,}585$, $\varepsilon = 1{,}656$ } ± 0,003	Zarte Nadeln. ω = blaßgelb, ε = orangegelb.
Beraunit (Eleonorit) $2[PO_4]Fe.Fe(OH)_3.2\frac{1}{2}H_2O$	Gießen, Deutschland	+	mittel-groß	1,775 1,786 1,815 alle ± 0,003	$n_\alpha = n_\beta$ = blaß fleischfarbig, n_γ = rot (7′ bis 7′ i, Ridgway). $n_\gamma = b$, $n_\beta/c = 1\frac{1}{2}°$, $\varrho > v$.
Pharmakosiderit $2[AsO_4]Fe.Fe(OH)_3.5H_2O$	Cornwall, England	—	mittel-groß	1,693 ± 0,005 variabel Doppelbr. um 0,005	Klare, smaragdgrüne Kr. $\varrho > v$ sehr stark. Starke Bisektr.-Dispers. Große Auslöschungswinkel. Einige Fragmente opt. + mit $\varrho < v$ sehr stark.
Fremontit (Natronamblygonit) $PO_4[Al(F, OH)]Na$	Canon City, Colo.	+	groß	1,594 1,603 1,615 alle ± 0,003	Polysynthet. Zw. mit symmetr. Auslöschung auf Spaltflächen.
	Österreich	?	um 90°	1,618 ± 0,003	Ziemlich starke Doppelbrechung.
Durangit $[AsO_4]Al.NaF$	Durango, Mexiko	—	57° ± (ber.)	1,634 1,673 1,685 alle ± 0,003	n_α = orangegelb, n_β = blasser, n_γ = fast farblos.
Churchit $3CaO.5Ce_2O_3.6P_2O_5.24H_2O$	Cornwall, England	+	nahe 0°	1,620 1,620 1,654 alle ± 0,003	Rhombisch (?).

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Tavistockit $2[PO_4]Al.3\,Ca(OH)_2$	Cornwall, England	+	74° ± 5°	1,522 1,530 1,544 alle ± 0,003	$n_\gamma = c$, $n_\beta = a$. Weiß.
Plumbogummit $2\,PbO.3\,Al_2O_3.2P_2O_5.7\,H_2O$	Canton, Ga.	+	ein-achsig	Variabel, im Mittel: $\omega = 1,653$, $\varepsilon = 1,675$ } ± 0,01	
Childrenit $[PO_4]Al.(Fe, Mn)(OH)_2.H_2O$	Travistock, England	—	mittel-groß	1,643 1,678 1,684 alle ± 0,003	$\varrho > v$ stark.
Eosphorit (?)	Hebron, Maine	—	40° ± 3°	1,631 1,660 1,664 alle ± 0,003	$\varrho < v$.
Eosphorit $[PO_4]Al.(Mn, Fe)(OH)_2.H_2O$	Branchville, Conn.	—	mittel-groß	1,633 1,656 1,662 alle ± 0,003	$\varrho < v$ stark.
Kehoeit $3(Zn, Ca)O.2Al_2O_3.P_2O_5.27 \pm H_2O$(?)	Merrit Mine, S. Dak.			n approx. 1,52—1,54	Weißes Pulver. Isotrop.
Bořyckit $3\,CaO.7\,Fe_2O_3.2\,P_2O_5.24 \pm H_2O$(?)	Leoben, Steiermark			n von 1,57—1,67 (approximativ)	Rotbraun, amorph, teilweise stark doppelbrechend.
Chalkosiderit $[PO_4]_4(Fe, Al)_2[FeO]_4Cu.9\,H_2O$	Arizona	—	für Na 23°±1° für Li 28°±2°	1,773 1,840 1,845 alle ± 0,003	Dunkelgrüne Kr. monoklin mit $n_\alpha = b$, $\varrho > v$ sehr stark. Gekreuzte Dispers. sehr stark.
	Wherl Phoenix, Cornwall, England	—	für Na 24°±2° für Li 28°±2°	1,775 1,840 1,844 alle ± 0,003	n_α = farblos, n_γ = blaßgrün. $\varrho > v$ sehr stark. Gekreuzte Dispers. sehr stark.
Salmonsit $Fe_2O_3.9\,MnO.4\,P_2O_5.14\,H_2O$	Pala, Calif.	+	sehr groß	1,655 1,66 1,670 ±,005 ±,01 ±,005	n_γ ‖ Fasern. Pleochr.: n_α fast farblos, n_γ = orangegelb, $\varrho > v$ stark.
Lüneburgit $P_{16}B_{14}O_{21}.45\,H_2O$	Lüneburg, Deutschl.	—	mäßig	1,520 1,54 1,545 ±,005 ±,01 ±,005	Wahrsch. monokl. mit $n_\beta = b$.
Griphit Phosphat von Mn, Al, Ca, Fe, Na usw.	Float bei Keystone, S. Dak.			$n = 1,63$ bis 1,65	Im Schliff bräunlich bis gelblich. Isotrop, auch etwas doppelbrechend. Material vorhanden.
	?, S. Dakota			$n = 1,65$, variabel	Isotrop.
Arseniosiderit $3[AsO_4]Fe.Fe(OH)_3.3\,Ca(OH)_2$	Romanèche, Frankreich	—	ein-achsig o. sehr kleiner Achsen ∡	$\omega = 1,870$, $\varepsilon = 1,792$ } ± 0,005	Gelbbraune Fasern, pleochr. in Braun—Rot mit Absorp. $\omega > \varepsilon$.

Mineral	Fundort	opt. Char.	2 V	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Arseniosiderit (Mazapilit?)	Jesus Maria-Mine, Mazapila, Mexiko	—	einachsig	$\omega = 1,898$, $\varepsilon = 1,815$ } $\pm 0,005$	Stark pleochroitisch: ω = dunkelrötlichbraun ε = fast farblos.
Arseniopleit $9(Mn, Ca, Pb, Mg)O.(Mn, Fe)_2O_3.3As_2O_5.3H_2O$	Sjö Mine, Grythytte, Schweden	+	klein	$\omega = 1,794$, $\varepsilon = 1,803$ } $\pm ,003$	Orange, nicht pleochroitisch.
Chenevixit $2CuO.Fe_2O_3.As_2O_5.2H_2O$(?)	American Eagle Mine, Tintic, Utah			n = um 1,88	Blaßgrün. Sehr fein kristallin bis submikroskop. Z. T. ziemlich große Doppelbr.
Flinkit $[AsO_4]Mn.2Mn(OH)_2$	Harstig-Mine, Pajsberg, Schweden	+	groß	1,783 1,801 1,834 alle $\pm$ 0,003	Kleine, dunkelgrüne, prismatische Kr. $\varrho > v$. n_α=blaß bräunlichgrün, n_β = gelblichgrün, n_γ = orangebraun.
Hämatolith $[AsO_4](Mn, Al).4Mn(OH)_2$	Nordmark, Schweden	—	klein	$\omega = 1,733$, $\varepsilon = 1,714$ } $\pm 0,003$	»Diadelphit«. Bräunlichrote Kr. mit vollkom. Spaltbark.
Synadelphit $2[AsO_4](Mn, Al).5Mn(OH)_2$	Nordmark, Schweden	+	klein	1,86 1,87 1,90 alle $\pm$ 0,01	Schwach pleochroitisch in dunkel rötlichbraun.
Sicklerit $6MnO.Fe_2O_3.4P_2O_5.3(Li, H)_2O$(?)	Pala, Calif.	—	ziemlich groß	1,715 1,735 1,745 alle $\pm$ 0,005	Rhombisch(?) n_α senkrecht zu guter Spaltbarkeit. Stark pleochroitisch: n_α = tief rötlich, n_β = blasser rötlich, n_γ = sehr blaß rötlich. $\varrho > v$ sehr stark.
	Tintic Distr., Utah	+	nahe 0°	$\omega = 1,743$, $\varepsilon = 1,830$ } $\pm ,003$	Kleine blaugrüne, nadelige Kr. Gerade Auslöschung. Posit. Längsrichtung. Nicht pleochr.
Mixit $[AsO_4]_5{}^{Bi}_{Cu_6}.4Cu(OH)_2.7H_2O$	Mammoth Mine, Tintic-Distr., Utah	+	fast od. ganz einachsig	$\omega = 1,730$, $\varepsilon = 1,810$ } $\pm ,003$	Kleine, grüne, filzartige Fasern. Gerade Auslöschung. Pleochroit.: ω = fast farblos, ε = glänzend grün.
Diadochit $2Fe_2O_3.P_2O_5.2SO_3.2H_2O$	Kremnitz, Ungarn			$n = 1,618$	Braun, hellgelb und homogen. Isotrop.

Mineral	Fundort	opt. Char.	$2V$	n_α n_β n_γ	Bemerkungen
Diadochit?	Frelingyiot, Steiermark			$n > 1{,}70$ Doppelbr. mäßig bis ziemlich stark.	Kryptokristallin.
Korkit $[PO_4]Fe.SO_4Pb.2Fe(OH)_3$	Beaver County, Utah	—		$n_\beta = 1{,}930 \pm 0{,}001$ Doppelbr. schwach	Zweiachsig.
Lossenit $6[AsO_4]Fe.3Fe(OH)_3.[SO_4]Pb.12H_2O$	Laurium, Griechenland	+	50° ± 5°	1,783 1,788 1,818 alle ± 0,003	$\varrho > v$ stark.
Pitticit $Fe_2O_3, SO_3, As_2O_5, H_2O$, usw.	Freiberg, Sachsen			$n = 1{,}635 \pm 0{,}005$	Amorph mit muscheligem Bruch.
Beudantit $[AsO_4]Fe.SO_4Pb.2Fe(OH)_3$	Dernbach, Hessen-Nassau	—	mäßig	$1{,}96 \pm 0{,}01$ Doppelbr. niedrig	Im Dünnschliff fast farblos. Anormale grüne Interferenzfarben. Der Basalschnitt ist in hexagonale Segmente geteilt, die polysynthetische Zwillingslamellen parallel zu den hexagonalen Kanten zeigen. Das Mineral wandelt sich in ein braunes Mineral um, m. höherem Brechungsindex und starkem Pleochroismus: $n_\alpha' =$ dunkelbraun, $n_\gamma' =$ fast farblos.
Derbylith $Ti_5Sb_2O_{21}Fe''_6$ (?)	Mina Geraes, Brasilien	+	einachsig o. sehr kleiner Achsen ∡	$\omega_{Li} = 2{,}45 \pm 0{,}02$ $\varepsilon_{Li} = 2{,}51 \pm 0{,}02$	Kleine Kristalle.

Anhang.

Ardennit, $10SiO_2.(As, V, P)_2O_5.5(Al, Fe)_2O_3.10(Mn, Mg, Ca, Cu).6H_2O$.

Dieses Mineral war bisher bloß von dem einzigen Fundorte Salm-Château bei Ottrez in den Ardennen, Belgien, bekannt. F. Zambonini (Atti R. Acc. dei Lincei ser. 5 Rend. class. fis. **31** (I), 147—151 [1922]) fand es in Quarzadern bei Ceres, Val d'Ala, Piemont, vergesellschaftet mit schönen Piemontitkristallen, Rhodonit und Hämatit(?). Die kollophoniumbraunen Fasern und

Stäbchen des Ardennites erreichen eine Länge von 5—6 cm. Sie besitzen etwas fettartigen Glasglanz. Es sind meist Fragmente begrenzt von {010} {100} und {110}. An einem kleinen, nach {010} tafeligen Kristall konnte außerdem die Form {101} konstatiert werden, mit nur an einem Ende der *c*-Achse entwickelten Flächen.

Die an diesem Kristall gemessenen Winkelwerte stimmen gut mit denen von G. vom Rath berechneten überein, wie nachstehende Tabelle zeigt:

	Gemessen	Berechnet
100 : 110	25° 17′	25° 0′
110 : $\bar{1}$10	129 57	130 0
100 : 101	zirka 50 00	56 5
010 : 101	89 50	90 0

Gute Spaltbarkeit nach {010}; außerdem Teilbarkeit nach {001}.

Die optische Achsenebene liegt parallel (100), die spitze positive Bisektrix steht senkrecht zu (010). Starke Dispersion $\varrho > v$. Pleochroismus: $n_\gamma =$ hellgelb mit grünlichem Stich, $n_\beta = n_\alpha =$ goldgelb, an einigen Exemplaren rotbraun. Eine chemische Analyse ergab nachstehende Resultate:

		Mol- Verh.		
SiO_2	29,53	0,490		2,06
As_2O_5	10,30	0,045		
P_2O_5	0,12	0,001	0,047	0,20
V_2O_5	0,25	0,001		
Al_2O_3	22,40	0,219	0,238	1,00
Fe_2O_3	3,11	0,019		
CuO	0,75	0,009		
CaO	5,61	0,101		
SrO, BaO[1]	Sp.	—		
MnO	18,76	0,264		
NiO	0,04	0,001	0,477	2,00
MgO	4,03	0,100		
Na_2O	0,07	0,001		
K_2O	0,12	0,001		
H_2O^-	0,12	—		
H_2O^+	5,42	0,301		1,26
	100,63			

Sie stimmen mit der oben angegebenen Formel gut überein A. Lacroix hat die an Ardennit vom Originalfundorte ausgeführten Analysen in seinem Werke »Minéralogie de la France **1**, 126 (1893—95)« veröffentlicht, außerdem existiert noch eine Analyse von W. Prandtl (diese Zeitschr. **40**, 392 bis 395 [1905]). Aus den Analysenresultaten ist ersichtlich, daß im Ardennit Vanadium und Arsen einander isomorph vertreten. Zambonini nennt die beiden Endglieder der isomorphen Reihe »Arsenioardennit« und »Vanadioardennit«.

1) Diese Elemente wurden spektroskopisch nachgewiesen.

Chapmanit, $5\,FeO \cdot 5\,SiO_2 \cdot Sb_2O_5 \cdot 2\,H_2O$.

In der Keele-Mine, S.-Lorrain, Ontario, kommt neben gediegenem Silber und Eisen- und Kobalt-Arseniden ein olivgrünes Material vor, das aus winzigen Leisten von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie besteht. Sie sind von optisch negativem Charakter mit $n_\alpha = 1{,}85$ und n_γ (parallel der Längsstreckung) $= 1{,}96$. Eine von E. W. Todd ausgeführte chemische Analyse ergab:

FeO	Ni	Co	Cu	Bi	As	Al_2O_3	SiO_2
33,91	0,36	0,03	0,17	0,20	1,28	0,28	28,28

Sb_2O_5	H_2O	Summe	Dichte
31,65	3,46	99,92	3,578

Bei 270° wird das Mineral braun und verliert die Hälfte des Wassers. Verf. hält es für ein neues wasserhaltiges Ferro-Silico-Antimonat, dem er die oben angegebene Formel gibt (T. L. Walker, Univ.-Toronto studies, geol. ser. No. 17, 5—8 [1924]).

Natrium-Inosito-Hexaphosphat, $C_6H_6O_{24}P_6Na_{12} \cdot 3\,H_2O + 35\,H_2O$.

Diese Verbindung hat schon 1872 der Botaniker W. Pfeffer in grünen Pflanzen entdeckt, ihre chemische Zusammensetzung wurde von S. Posternak endgültig festgestellt, ihm gelang es auch das Salz synthetisch herzustellen (Compt. rend. ac. sc. Paris, **137**, 202, 337, 439 [1903], **168**, 1216 [1919], **169**, 37, 79, 337 [1919]). Nach R. Ch. Sabot (Bull. soc. fr. de minéral. **43**, 296—300 [1920]) kristallisiert es in monoklinen Prismen; sie sind öfters nach {001} abgeplattet und gestreckt entweder nach [010] (charakteristisch für künstlich hergestellte) oder nach [001]. Die Formen {100} und {001} sind immer vorherrschend; weniger gut entwickelt sind die Prismen {110} und {130}, das Doma {$\bar{1}$01} ist bisweilen sehr groß, kann aber auch gänzlich fehlen, {205} ist entweder sehr klein oder tritt überhaupt nicht auf. Aus Winkelmessungen ergab sich das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 0{,}630066 : 1 : 0{,}639015$, $\beta = 108°13'$.

In der Arbeit sind folgende gemessene und berechnete Winkelwerte angegeben:

	Beobachtet	Berechnet
001 : 100	71°47′	—
001 : $\bar{1}$01	53 33	—
100 : 110	30 54	—
001 : 205	18 36	18°53′
110 : 130	29 38	29 59
110 : 001		74 28
130 : 001		81 17
205 : 110		58 52
205 : 130		73 00
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10		59 23
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$30		73 15

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zu {010}, n_α steht nahezu senkrecht auf {001}, der optische Achsenwinkel ist groß (um 90°), der optische Charakter wahrscheinlich positiv, die Doppelbrechung ist stark.

Das untersuchte künstliche Produkt wurde aus einer Lösung bei 20° kristallisiert; außer den drei Molekülen Konstitutionswasser enthält es 35 Moleküle Kristallisationswasser, die es bei 120° verliert. Schmelzpunkt = 58—59°. Wird das Salz bei niedrigerer Temperatur kristallisiert, so entsteht ein Hydrat mit 44 Molekülen Kristallisationswasser, das unterhalb 46° schmilzt.

Citrovanadate

von Ammonium $\left[V_{C_6H_4O_6}^{O_2}\right]_{H_2}^{NH_4} . H_2O$

von Kalium $\left[V_{C_6H_4O_6}^{O_2}\right]_{H_2}^{K} . H_2O$

von Natrium $\left[V_{C_6H_4O_6}^{O_2}\right]_{H_2}^{Na} . H_2O$ und

von Silber $\left[V_{C_6H_4O_6}^{O_2}\right] Ag_3$.

Die drei erstgenannten Salze stellte G. A. Barbieri künstlich dar (Atti R. acc. dei Lincei [5] Rend. fis. **24**, 724—729 [1915]) durch Einwirkung der entsprechenden Metavanadate auf eine wässerige Lösung von Zitronensäure und das Silbersalz durch Einwirkung von Silbernitrat auf Kalium-Citrovanadat. Die Ammoniumverbindung scheidet sich aus der Lösung in gelblich weißen, monoklinen Kristallen aus, die Kaliumverbindung in farblosen, durchsichtigen, monoklinen, die Natriumverbindung ebenfalls in farblosen, monoklinen Kristallen; das Silbersalz gibt ein weißes, mikrokristallines, in Wasser unlösliches Pulver.

In den vorstehenden Auszügen finden sich Angaben über folgende Kristallarten:

Die Angaben entstammen den Arbeiten folgender Autoren:

Berichtigungen

zu der Arbeit von **K. Weissenberg:**

Kristallbau und chemische Konstitution.

Von

K. Weissenberg.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

In Tabelle 4 S. 37 ist in der Kristallklasse C_{4h} die Berücksichtigung der Symmetriegruppe S_4 übersehen worden.

In Tabelle 4 S. 41 ist in der Raumgruppe O^5 die Angabe der Symmetriehauptgruppe O ausgelassen.

Die auf C_{4h} und O bezüglichen Teile der Tabelle 4 sollen also lauten (siehe folgende Seite).

S. 48 letzte Zeile ist für S_α als $n_{\mathrm{R.G.}}(\mathrm{min})$ berechnet irrtümlich 118 gedruckt, es soll lauten: 8.

In Tabelle 5 S. 67 ist S_4 als Untergruppe von C_{4h} ausgelassen; der auf C_{4h} bezügliche Teil der Tabelle 5 soll lauten:

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Σ	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach				
	$m^{(\Sigma)}_{\Sigma_k}$	f_{Σ_k}			
		0	1	2	3
C_{4h}	1	C_{4h}			
	2	C_{2h} S_4	C_4		
	3				
	4	C_i	C_2	C_s	
	6				
	8				C_1

In Tabelle 7 S. 81 ist C_2 als Untergruppe von D_4 ausgelassen; der auf D_4 bezügliche Teil soll lauten:

Fortsetzung von Tabelle 7.

S	Symmetriegruppen S_k geordnet nach											Matrix der Partikelgruppen
	f_{S_k}	$m^{(S)}_{S_k}$										$\{\lvert \mathrm{P.G.}_S \rvert\}$
		1	2	3	4	6	8	12	16	24	48	
D_4	0	D_4										$1P_{D_4}+\sum\sum m^{(S)}_{S_k}P_{S_k}l$
	1		C_4		C_2 C_2							
	2											
	3						C_1					

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																						1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
C_{4h}	1														1							2											
	3																			2			4					2					
	2																			2		2											
	4*																			2			4								4*		
	5														2					4		4	8										
	6																			4			8										
O	1		1										3																				
	2							2											4		6												
	3		4					8													24												
	4							8											16														
	5		2										6						8		12												
	6																		4														
	7																		4														
	8																		8		12												

Bemerkung

zu der Arbeit von **Ulrich** und **Zachariasen**

(diese Zeitschr. **62**, 3./4. Heft.)

Folgende Anmerkung ist bei der Korrektur der genannten Arbeit versehentlich nicht aufgenommen worden:

Nachdem obige Arbeit bereits abgeschickt war, wurden wir von Herrn Prof. V. M. Goldschmidt auf die Arbeit von Böhm und Niclassen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **132**, 7 [1923]) aufmerksam gemacht. Diese Forscher haben kolloidales CdS mittels der Debye-Scherrer-Methode untersucht und Zinkblendestruktur festgestellt. Dies Ergebnis steht mit dem unsrigen in bester Übereinstimmung.

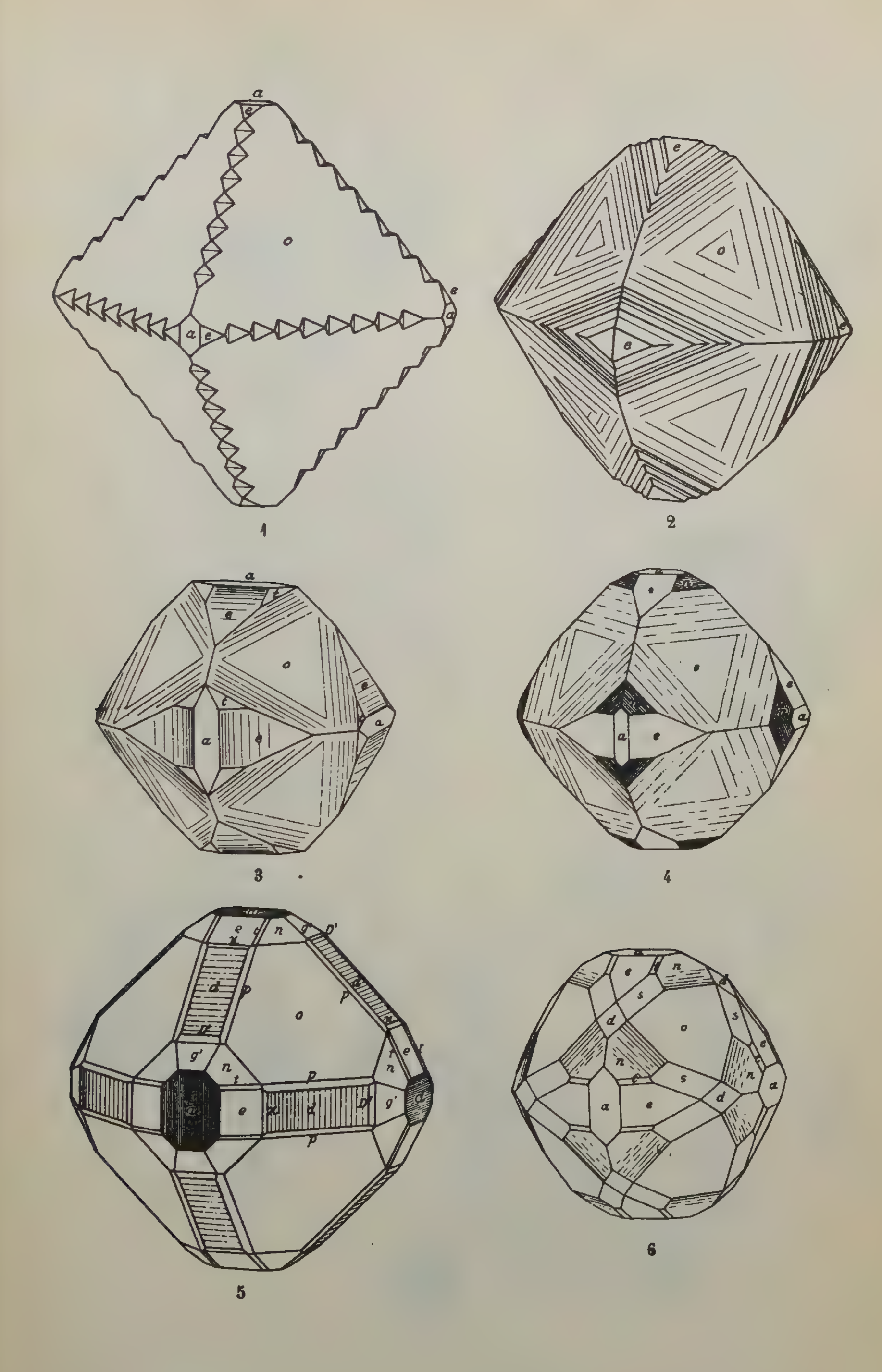
Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, daß in unserer Arbeit auf Seite 260, 261, 265 und 273 versehentlich der Name Cremshaw statt Crenshaw steht.

W. Zachariasen.

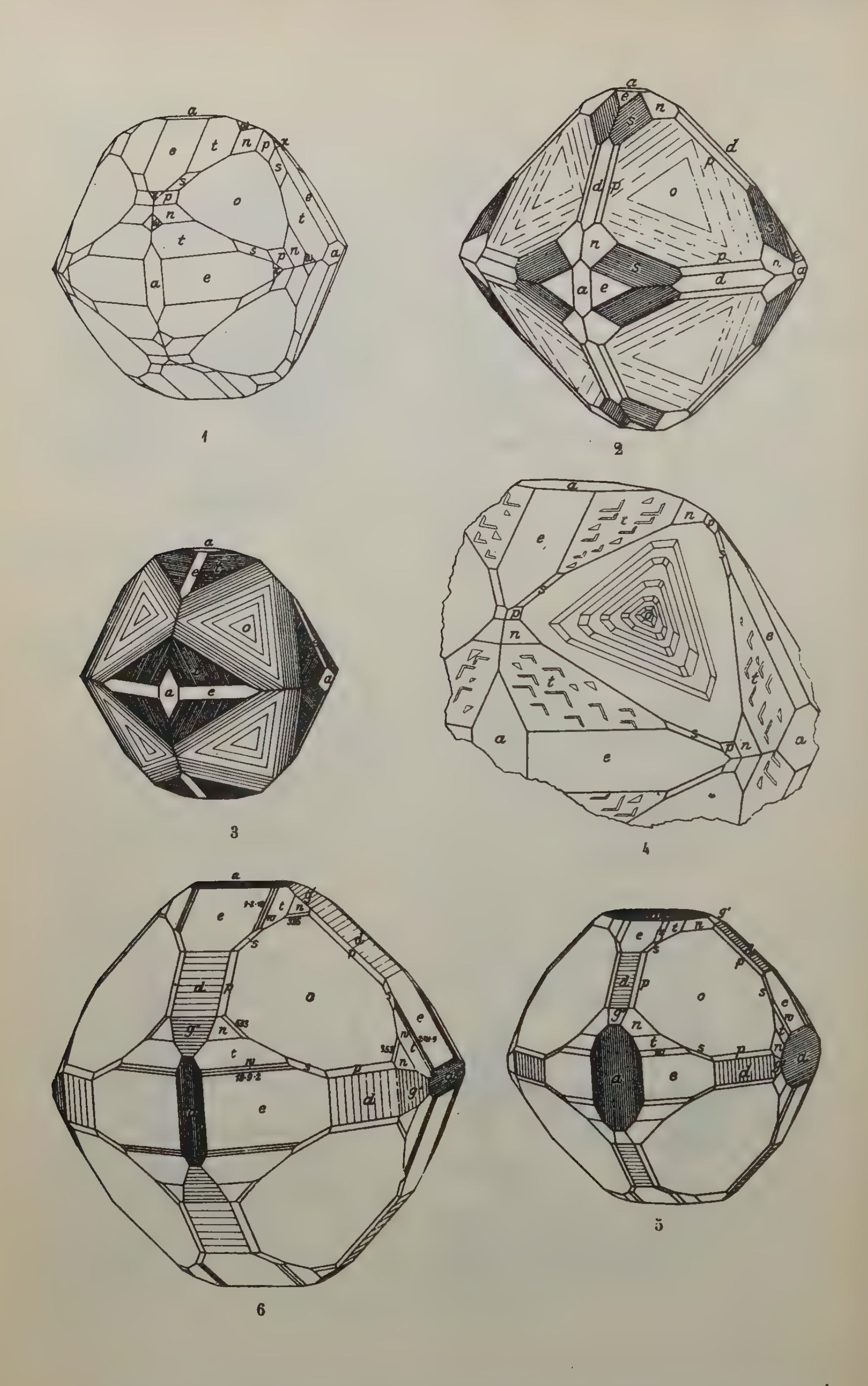
Autorenregister zu Band 62.

Sachregister zu Band 62.

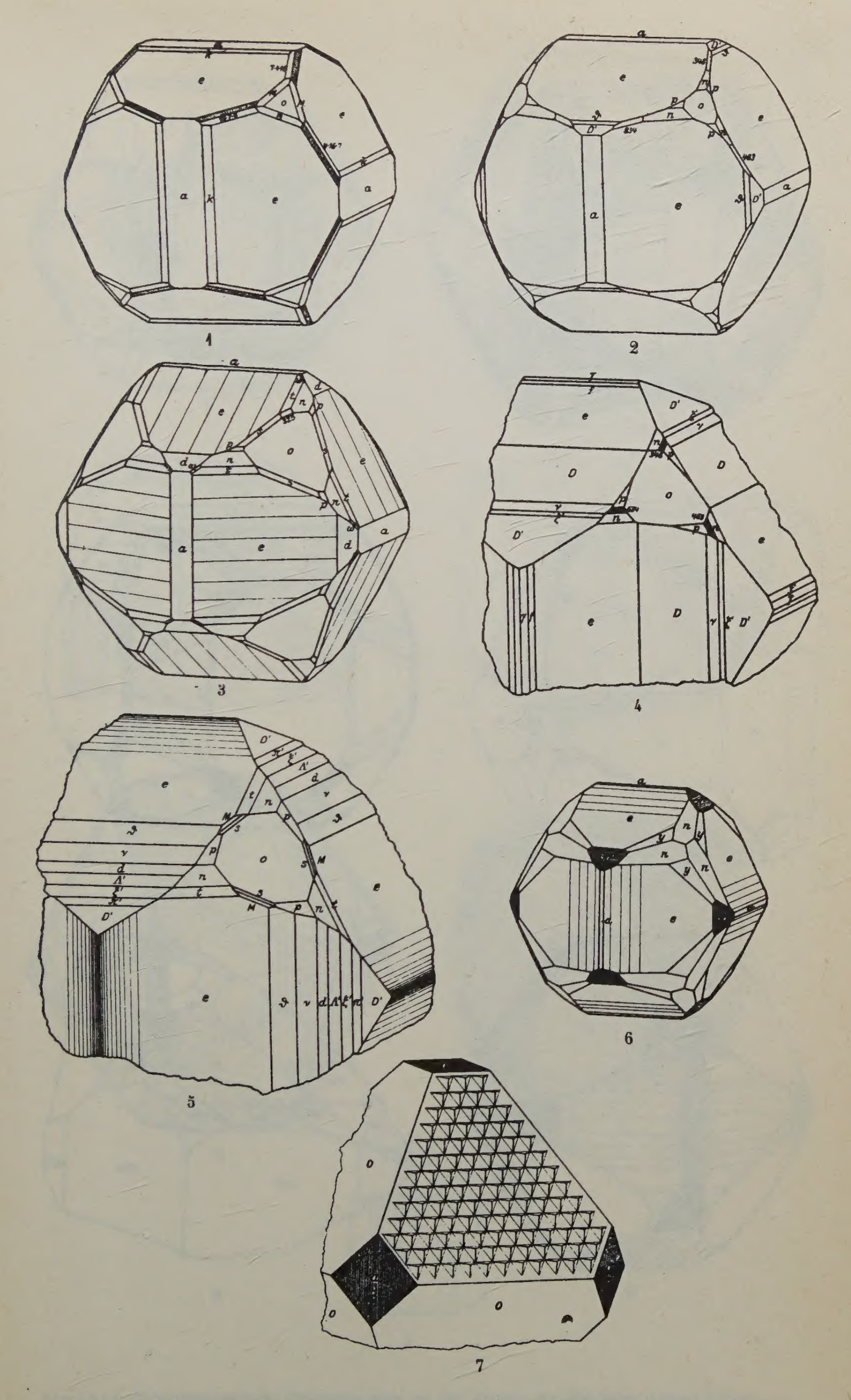
(Verzeichnis der besprochenen und behandelten Kristallarten.)



Zimányi, Kristallographische Untersuchungen an den Pyriten des Komitates Krassó-Szörény
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

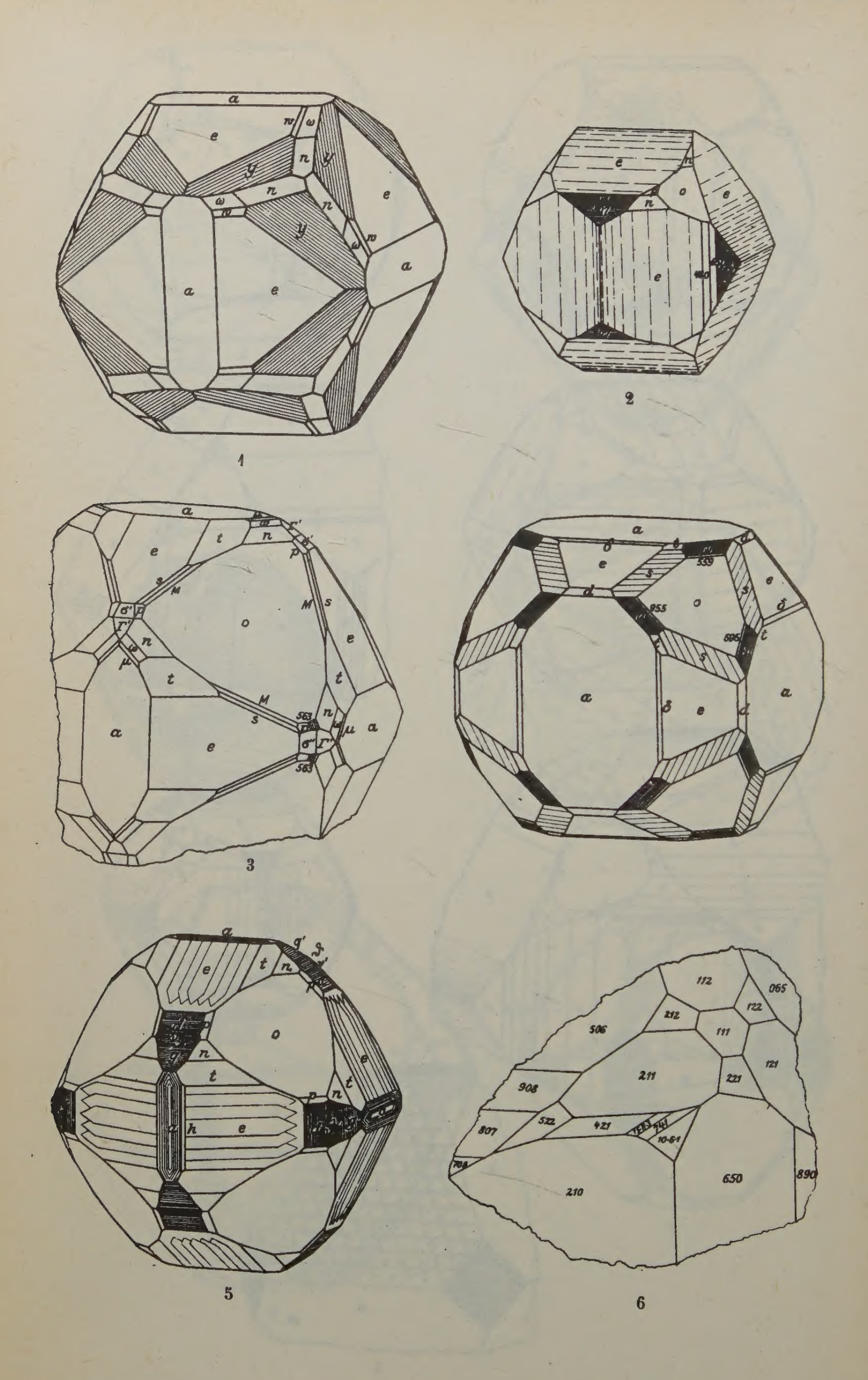


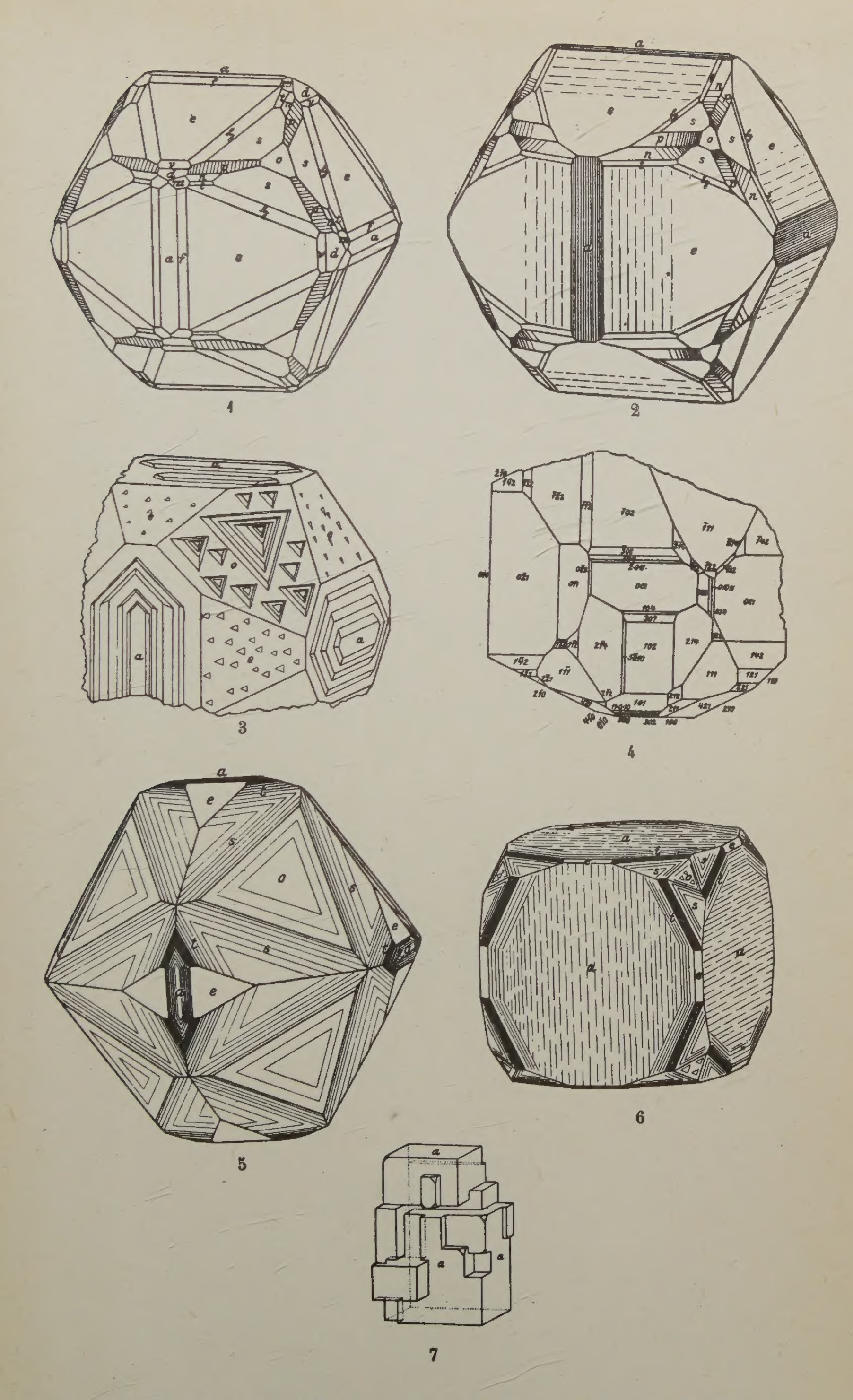
Zimányi, Kristallographische Untersuchungen an den Pyriten des Komitates Krassó-Szörény



Zimányi, Kristallographische Untersuchungen an den Pyriten des Komitates Krassó-Szörény

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig


1
2
3
4
5
6
112
065
122
212
506
111
121
211
221
908
522
421
807
210
650
890



Zimányi, Kristallographische Untersuchungen an den Pyriten des Komitates Krassó-Szörény

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

